



Modèles chimiques du nitrure de carbone graphitique : lien structure-propriétés

Adrien Zambon

► To cite this version:

Adrien Zambon. Modèles chimiques du nitrure de carbone graphitique : lien structure-propriétés. Chimie organique. Université Grenoble Alpes, 2015. Français. NNT : 2015GREAV024 . tel-01322358

HAL Id: tel-01322358

<https://theses.hal.science/tel-01322358>

Submitted on 27 May 2016

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

THÈSE

Pour obtenir le grade de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ GRENOBLE ALPES

Spécialité : **Chimie inorganique et Bio inorganique**

Arrêté ministériel : 7 août 2006

Présentée par

Adrien ZAMBON

Thèse dirigée par **Lionel Dubois**,
codirigée par **Magalie Claeys-Bruno** et
coencadrée par **Serge Gambarelli**

préparée au sein du **Laboratoire de Reconnaissance Ionique et
Chimie de Coordination
SCIB (UMR-E3 CEA/UJF/INAC)**
dans l'**École Doctorale Chimie et Sciences du Vivant**

Modèles chimiques du nitrure de carbone graphitique : lien structure-propriétés

Thèse soutenue publiquement le **13 novembre 2015**,
devant le jury composé de :

M. Cyrille TRAIN

Professeur à l'Université de Grenoble-Alpes, Grenoble, Président

M. Pierre AUDEBERT

Professeur à l'ENS Cachan, Cachan, Rapporteur

M. Pierre FRÈRE

Professeur à l'Université d'Angers, Angers, Rapporteur

M. Aily AUKAULOO

Professeur à l'Université Paris Sud, Orsay, Membre

M. Didier GOURIER

Professeur à Chimie ParisTech, Paris, Membre

M. Lionel DUBOIS

Chercheur ingénieur au CEA, Grenoble, Directeur de thèse

Mme Magalie CLAEYS-BRUNO

Maître de conférence à l'Université Aix-Marseille, Marseille, co-Directrice
de thèse

M. Serge GAMBARELLI

Chercheur ingénieur au CEA, Grenoble, co-Encadrant de thèse

M. Loïc ANTOINE

Ingénieur à l'ADEME, Angers, Invité



Résumé

Le nitrure de carbone graphitique (gCN) est un semi-conducteur organique ayant dernièrement attiré l'attention par sa capacité à catalyser la photodissociation de l'eau. Il a récemment été montré que le gCN était un polymère basé sur le cycle heptazine C_6N_7 , mais son arrangement tridimensionnel reste encore très peu connu. En effet, sa faible solubilité empêche l'utilisation des techniques de caractérisation classiques, et le terme gCN recouvre en réalité une large gamme de composés différents, selon les conditions de synthèse utilisées (choix du précurseur, température...). L'obtention de modèles moléculaires, de structures maîtrisées et bien définies, serait donc d'une grande aide dans la compréhension du lien structure-propriétés. Ceci est le but des travaux présentés dans ce manuscrit. La réactivité du chlorure de cyaméluryle, un précurseur monomérique, a été étudiée, et un protocole de substitution sélective quantitative par les amines secondaire aliphatique a été déterminé. L'utilisation de synthèses par déprotonation ou par activation thermique ont permis l'obtention de deux dimères et d'un trimère linéaire solubles. Les oligomères synthétisés ont été caractérisés par de nombreuses techniques (diffraction des rayons X, RMN, IR, absorption UV-vis, fluorescence, électrochimie), et les valeurs obtenues corroborent celles obtenues par DFT. De façon générale, une diminution des énergies des transitions électronique est observée quand la taille de chaînes augmente, et l'application de méthodes d'extrapolation suggère que les oligomères linéaires sont des bons modèles moléculaires du gCN.

Mots-clés : nitrure de carbone ; synthèse ; DFT ; photocatalyse ; heptazine

Abstract

Graphitic carbon nitride (gCN) is an organic semi-conductor which has lately attracted a lot of attention when its photocatalytic properties were highlighted for water splitting. It has been recently shown to be based on the heptazine core, but its three-dimensional structure remains elusive. This is first due to its poor solubility which prevents the use of classical characterization techniques, and second to the fact that changes in synthesis experimental conditions (precursors, temperature...) yield different materials. The synthesis of tailored and well-defined molecular models would therefore certainly be of great interest to better understand the structure-properties relationship of this material. This is the aim of the work presented in this manuscript. The reactivity of cyameluril chloride, a monomeric precursor, has been studied, and a protocol for a quantitative selective substitution by aliphatic secondary amines has been determined. The use of deprotonation by a strong base or thermal treatment yielded two dimers and one linear trimer. The oligomers have been characterized by several technique (X-ray diffraction, NMR, IR, UV-vis absorption, emission, electrochemistry), and the obtained data were in close agreement to the ones observed in DFT. As a rule of thumb, a decrease of the electronic transition energies is observed for an increasing chain length. The application of extrapolation methods to the experimental data suggests that oligomers are relevant molecular models for gCN.

Keywords : carbon nitride ; synthesis ; DFT ; photocatalysis ; heptazine

Remerciements

La réalisation des travaux de thèse présentés dans ce manuscrit n'a été rendue possible que grâce à la participation scientifique, administrative ou morale, de nombreuses personnes. Je vais donc essayer de rendre compte de cela en dressant une (sûrement trop courte) liste de remerciements.

Je commence par les personnes ayant accepté d'évaluer mon travail, c'est-à-dire en premier lieu mes rapporteurs Pierre Audebert et Pierre Frère, que je tiens à saluer et à remercier pour leur lecture fouillée et critique du manuscrit. Le caractère pluridisciplinaire de cette thèse ne leur a pas rendu la tâche facile, pour autant leurs commentaires furent des plus pertinents et leur vision, propre à leur discipline, des plus éclairées. Je remercie aussi le président du jury Cyrille Train et ses autres membres Ally Aukauloo, Didier Gourier et Loïc Antoine, d'avoir pris de leur temps pour juger mon travail. Ces deux derniers méritent des remerciements supplémentaires car, accompagnés de Marc Fontecave, ils ont accepté de faire partie de mon comité de suivi de thèse, j'ai donc eu la chance de profiter pendant ces trois années de leurs avis et de leurs précieux conseils.

Il est désormais venu le temps de remercier ceux et celles avec qui j'ai partagé ces trois années. Je voudrais en premier lieu remercier mes encadrants, en commençant par mon directeur de thèse, Lionel Dubois. Une fois localisé (qui n'a pas passé des heures à sa recherche dans le C5 ?), il a toujours été disponible pour d'intéressantes discussions. Sa connaissance étendue de la chimie et son expérience pratique inestimable ont été d'une aide précieuse pour l'avancée de ces travaux.

Je souhaite ensuite remercier son alter ego physicien, Serge Gambarelli. Sa maîtrise des aspects fondamentaux de la physique a permis, grâce à de nombreux échanges constructifs, d'avoir une approche différente sur les systèmes étudiés, et d'en améliorer la compréhension.

Le trio d'encadrement ne serait pas complet sans ma co-directrice de thèse, Magalie Claeys-Bruno. Je lui rends notamment hommage pour toutes ses relectures minutieuses de mon manuscrit, des passages les plus lourds grammaticalement aux plus étranges scientifiquement. Et merci d'avoir accepté de travailler à distance malgré des conditions parfois difficiles (pas évident les répétitions par téléphone !).

Les calculs DFT ont apporté une réelle plus-value à ces travaux, en leur apportant une nouvelle dimension. J'en remercie Jean-Marie Mouesca qui de plus a su, grâce à son caractère patient et pédagogue, m'initier à cette discipline qui m'était jusque-là inconnue.

Merci à Laura Boher et Sylvain Veau, qui par leur enthousiasme, leur volonté et leur compétence pendant leurs stages, ont permis de faire avancer significativement ce travail.

D'une façon plus générale, j'ai eu l'occasion de côtoyer et de travailler avec plusieurs laboratoires. Ceci n'est pas toujours facile quand on est nouveau, mais tout cela s'est déroulé naturellement et j'ai eu la chance d'être accueilli chaleureusement par les équipes. J'en remercie les chefs de laboratoire Pascale Maldivi pour le RICC, Michel Bardet pour le LRM et Michelle Sergent pour le LISA.

Je remercie aussi les membres de ces laboratoires ayant ou m'ayant permis de réaliser les caractérisations physico-chimiques. Je pense notamment à Colette Lebrun pour les analyses de spectrométrie de masse, Pierre-Alain Bayle pour ses précieux conseils en RMN, Jacques Pécaut pour avoir réussi à obtenir de belles structures cristallographiques malgré la réticence de certaines molécules, et Adeline Jorge pour le prêt de la HPLC. Merci aussi à Roger Phan-Tan-Luu de m'avoir formé aux plans d'expériences.

À un niveau plus personnel, cette thèse a aussi été enrichissante sur le plan humain, et je voudrais souligner l'importance de ceux qui m'ont accompagné et que j'ai croisés pendant ces trois années, qu'il soit permanents ou de passage. Je pense notamment à tous les habitants de l'aile C, et plus particulièrement à Yves et sa curiosité débordante, à Chady et nos pauses café, et à Florence pour sa gentillesse (et ses figues !). Je n'oublie pas les autres membres du laboratoire, et notamment la team Ekiden qui a réussi son pari !

Enfin, merci à Marjorie d'avoir guidé mon destin vers Grenoble et ses montagnes, de m'avoir accompagné, et de m'avoir soutenu pendant les moments difficiles.

Liste des abréviations utilisées

ATG	Analyse thermogravimétrique
CPD	Différence de potentiel de contact
DFT	Théorie de la Fonctionnelle de la densité
DMSO	Diméthylsulfoxyde
ENH	Électrode Normale à Hydrogène
FTO	Fluorine doped Tin Oxide
gCN	Nitrure de carbone graphitique
HOMO	Orbitale Haute Occupée
HPLC	Chromatographie Liquide Haute performance
IR	Rayonnement infrarouge
LUMO	Orbitale Basse Vacante
OM	Orbitale moléculaire
PBS	Tampon phosphate salin
PMDA	Dianhydride pyromellitique
RMN	Résonance magnétique nucléaire
SOMO	Orbitale moléculaire semi-occupée
SPV	Photopotential de surface
TD-DFT	Théorie de la Fonctionnelle de la densité Dépendante du Temps
THF	Tétrahydrofurane
u.a.	Unité arbitraire
UV	Rayonnement ultra-violet

Sommaire

RESUME.....	I
ABSTRACT.....	I
REMERCIEMENTS.....	II
LISTE DES ABREVIATIONS UTILISEES	IV
SOMMAIRE.....	V
INTRODUCTION GENERALE.....	1
CHAPITRE 1 : PROBLEMATIQUE ET CONTEXTE	3
1 L'HYDROGENE COMME VECTEUR ENERGETIQUE	5
2 DECOMPOSITION PHOTOCHEMIE DE L'EAU	7
3 LE NITRURE DE CARBONE GRAPHITIQUE (GCN)	11
4 CONCLUSION	23
5 REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES	23
CHAPITRE 2 : SYNTHESE DES OLIGOMERES	29
1 INTRODUCTION	31
2 MONOMERES D'HEPTAZINE.....	32
3 STRATEGIE DE SYNTHESE DES OLIGOMERES.....	44
4 ÉTUDE EXPERIMENTALE DE LA REACTIVITE DU CHLORURE DE CYAMELURYLE.....	48
5 SYNTHESE DES OLIGOMERES LINEAIRES D'HEPTAZINE.....	54
6 CONCLUSION ET PERSPECTIVES	61
7 REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES	62
8 MATERIELS ET METHODES	65
CHAPITRE 3 : CARACTERISATION DES OLIGOMERES LINEAIRES.....	81
1 INTRODUCTION	83
2 STRUCTURE MOLECULAIRE - DIFFRACTION DES RAYONS X.....	84
3 SPECTROSCOPIE RMN	88
4 SPECTROSCOPIE INFRAROUGE	107
5 SPECTROSCOPIE UV-VISIBLE.....	111
6 PROPRIETES PHOTOCHEMIQUES	117
7 VOLTAMPEROMETRIE CYCLIQUE	134
8 CONCLUSION	136
9 MATERIEL ET METHODES	137
10 REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES	139

CHAPITRE 4 : ÉTUDE CALCULATOIRE DES OLIGOMERES	143
1 INTRODUCTION	145
2 ÉLEMENTS DE CHIMIE NUMERIQUE.....	146
3 STRUCTURE MOLECULAIRE	152
4 ÉNERGIES DE ROTATION	153
5 INFRAROUGE	155
6 UV VISIBLE	156
7 VOLTAMPEROMETRIE CYCLIQUE	168
8 CONCLUSION	170
9 MATERIEL ET METHODES	171
10 REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES	172
CHAPITRE 5 : EXTRAPOLATION VERS LE GCN	175
1 INTRODUCTION	177
2 POLYMERES π -CONJUGUES.....	177
3 APPLICATION AUX OLIGOMERES SYNTHETISES.....	182
4 CONCLUSION	189
5 REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES	190
CONCLUSION GENERALE ET PERSPECTIVES	193
ANNEXES	197
1 RMN DYNAMIQUE	198
2 SPECTRES RMN	200
3 SPECTRES INFRAROUGE	205
4 SPECTRES D'ABSORPTION UV-VISIBLE.....	207
5 TRACE DES ORBITALES.....	210

Introduction générale

Depuis la révolution industrielle au XIX^{ème} siècle, notre mode de vie s'est construit majoritairement autour des énergies fossiles, d'abord le charbon, puis le pétrole et le gaz naturel. Ainsi, notre société moderne dépend fortement d'un approvisionnement aisé et bon marché en énergie. Cependant, l'utilisation intensive de ces ressources soulève de multiples interrogations liées au phénomène du réchauffement climatique, à la disponibilité et au coût de ces ressources fossiles. Un des défis majeurs dans le domaine de l'énergie réside donc dans la recherche de nouveaux moyens de production d'énergie et ce pour l'ensemble des pays. Au niveau national, de nombreux acteurs sont impliqués dans cette recherche, notamment le **Commissariat à l'Énergie Atomiques et aux Énergies Alternatives** (CEA), qui, en plus de son activité historique sur le nucléaire, s'est tourné vers les énergies nouvelles. Au centre de Grenoble, des thèmes de recherche concernent notamment les batteries, les piles à combustible et les cellules photovoltaïques. Le laboratoire de recherche fondamentale **Reconnaissance Ionique et Chimie de Coordination** dans lequel j'ai effectué cette thèse se trouve au cœur de cette thématique de l'énergie : des travaux sont notamment menés sur les batteries, par exemple sur l'utilisation du graphène comme matériau d'insertion, ou bien le développement de nouveaux électrolytes. Le sujet développé pendant ma thèse est récent dans l'équipe : il s'agit d'étudier l'origine des propriétés du nitrure de carbone graphitique (gCN), un semi-conducteur organique dont la capacité à catalyser la photodissociation de l'eau a récemment été montrée. Cette réaction de photolyse de l'eau en hydrogène et en oxygène présente de nombreux attraits :

- il est possible d'utiliser l'énergie solaire, abondante, pour la réaliser,
- l'énergie transformée est obtenue sous une forme stockable, l'hydrogène,
- aucun gaz à effets de serre n'est émis, que ce soit à la production ou à la restitution de l'énergie.

D'autres matériaux présentent aussi ces propriétés photocatalytiques, mais le gCN a l'avantage d'être bon marché et facile à synthétiser à grande échelle. En effet, celui-ci est obtenu par un simple traitement thermique à 500°C de composés azotés comme l'urée ou la mélamine. Il n'est cependant pas parfait, en pratique seule la partie UV du spectre solaire est exploitée. De plus, ce photocatalyseur présente des rendements quantiques de photodissociation de l'eau extrêmement faibles (<0,01%). Enfin, comme nous le verrons le gCN est un polymère dont la structure reste majoritairement inconnue, rendant très difficile voire impossible l'établissement de lien entre structure et propriétés. Afin d'apporter une réponse à ces problèmes, une approche ascendante a été choisie pour cette thèse. Celle-ci consiste à synthétiser des oligomères de petites tailles, dont la structure est parfaitement définie, et solubles afin de permettre l'utilisation d'une grande variété de techniques de caractérisation. Le but final de ce projet est, à long terme, de parvenir à mieux comprendre la structure, les propriétés électroniques, ainsi que l'origine des propriétés photocatalytiques de ce matériau complexe qu'est le gCN. Cette étape très fondamentale est indispensable si l'on veut améliorer de manière raisonnée son efficacité catalytique. Le travail mené au cours de cette thèse et présenté dans ce manuscrit constitue une première étape vers cet objectif. Ce manuscrit se décompose en cinq chapitres distincts.

Le **chapitre 1** est consacré à la présentation des différents enjeux liés à cette thèse, et permet de resituer le contexte de notre étude. Nous nous attarderons sur la littérature concernant le gCN, et plus particulièrement sur les résultats concernant la caractérisation structurale et les propriétés électroniques.

Dans le **chapitre 2**, nous présenterons la synthèse des oligomères. Après une présentation de l'état de l'art sur la chimie des heptazines, nous définirons notre stratégie de synthèse. Des études de réactivité et de sélectivité de substitution du produit de départ seront décrites, puis la synthèse des oligomères sera abordée.

Le **chapitre 3** est consacré à l'étude expérimentale des caractéristiques physico-chimiques des oligomères. Il y sera question de la structure, des propriétés spectroscopiques, photophysiques et électrochimiques des molécules synthétisées.

Le **chapitre 4** est dédié aux calculs théoriques, essentiellement réalisés par Jean-Marie Mouesca. Ces résultats viendront en appui des données expérimentales, en permettant une rationalisation des comportements observés.

Enfin, avant de conclure, l'utilisation des oligomères d'heptazine comme modèles structuraux pour le gCN sera abordée dans le **chapitre 5**. Différentes méthodes d'extrapolation seront présentées, et la convergence des propriétés des oligomères vers celles du polymère gCN sera discutée.

Chapitre 1 : Problématique et contexte

Sommaire

1	L'HYDROGENE COMME VECTEUR ENERGETIQUE	5
1.1	PRODUCTION	5
1.2	TRANSPORT, STOCKAGE ET APPLICATIONS	6
2	DECOMPOSITION PHOTOCHEMIE DE L'EAU	7
2.1	PRINCIPE	7
2.2	CATALYSE HETEROGENE.....	8
2.3	CATALYSE HOMOGENE	10
3	LE NITRURE DE CARBONE GRAPHITIQUE (GCN)	11
3.1	HISTOIRE DU GCN.....	11
3.2	STRUCTURE.....	13
3.3	PROPRIETES DU GCN	15
3.4	LIEN STRUCTURE-PROPRIETES	17
3.4.1	<i>gcN « simple ».....</i>	<i>17</i>
3.4.2	<i>Modification du gcN</i>	<i>19</i>
3.4.3	<i>Oligomères d'heptazine.....</i>	<i>20</i>
4	CONCLUSION	23
5	REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES	23

1 L'hydrogène comme vecteur énergétique

L'hydrogène est envisagé comme l'un des vecteurs d'énergie du futur. Par conséquent, il fait l'objet d'un intérêt croissant avec de nombreuses études. Dans la suite de ce manuscrit, nous nous appuyerons principalement sur des rapports récents de l'ADEME^[1] (Agence De l'Environnement et de la Maîtrise de l'Energie) et de l'AIE (Agence Internationale de l'Energie)^[2].

1.1 Production

Il est important de rappeler que l'hydrogène n'est présent, à l'état naturel, qu'à l'état de traces : il n'est donc pas possible de l'extraire à la manière des hydrocarbures ou de l'uranium. Il doit être synthétisé à partir de produits de départ riches en hydrogène, comme le méthane ou l'eau. Ce n'est donc pas une source d'énergie primaire mais un vecteur énergétique, comme l'électricité. Différentes voies de production de l'hydrogène coexistent :

- **Vaporeformage du gaz naturel** : il s'agit du procédé le plus utilisé à l'heure actuelle, avec 48% de la production mondiale d'hydrogène^[2]. La production est majoritairement réalisée dans de grosses installations (150-300 MW), avec des rendements entre 70 et 85%^[2]. Les coûts de production obtenus sont les plus faibles, de l'ordre de 0,9 \$/kWh aux USA^[2]. Cette technique est néanmoins génératrice de CO₂, mais des moyens de captage et de stockage, réalisable dans le cas d'une production centralisée, pourraient limiter les émissions de gaz à effet de serre. La vaporeformage de biogaz est aussi envisageable.
- **Electrolyse** : il s'agit de séparer l'eau en utilisant l'énergie électrique, qui est alors transformée en énergie chimique. On peut distinguer trois familles d'électrolyseur, selon la nature de l'électrolyte et du porteur de charge : les électrolyseurs alcalins (en solution alcaline), les PEMFC (à membrane polymère échangeuse de protons) et les SOFC (à membrane céramique conductrice d'ions oxygène). La première technologie est déjà commercialisée, mais les deux autres sont amenées à se développer, car leur coût potentiel est moins élevé^[2].
- **Gazéification de la biomasse** : cette méthode donne un mélange de monoxyde de carbone et d'hydrogène, qu'il faut ensuite séparer^[1].
- **Photosynthèse biologique** : la production à partir d'algues ou de cyanobactéries, qui possèdent des enzymes permettant cette réaction.
- **Décomposition thermochimique de l'eau** : l'eau est décomposée grâce à un catalyseur, en présence de chaleur. Cette chaleur peut être obtenue en utilisant un système solaire à concentration.
- **Décomposition photochimique de l'eau** : l'énergie est apportée par un flux lumineux en présence d'un catalyseur, afin de réaliser la photodissociation de l'eau. C'est la technique qui nous intéresse dans le cadre de cette étude, elle sera développée plus loin.

Ces voies ne sont pas toutes au même degré de maturité technologique, certaines étant déjà utilisées à grande échelle (vaporeformage, électrolyse alcaline), alors que les autres sont encore en développement (Figure 1). L'hydrogène dans sa phase de déploiement est orienté vers des usages diffus (flottes de véhicules, injection dans le réseau gaz naturel), ce qui favorise l'émergence de productions locales, décentralisées et de petites tailles.

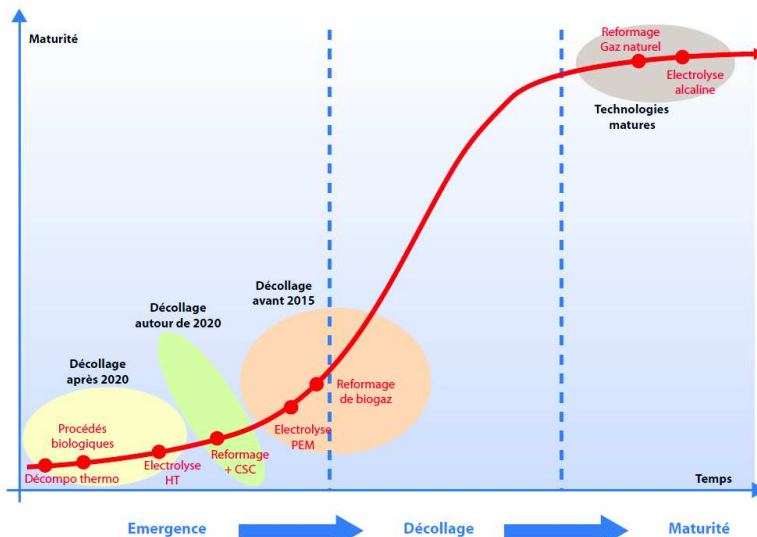


Figure 1 : degré de maturité des technologies de production d'hydrogène et perspectives de développement^[1]

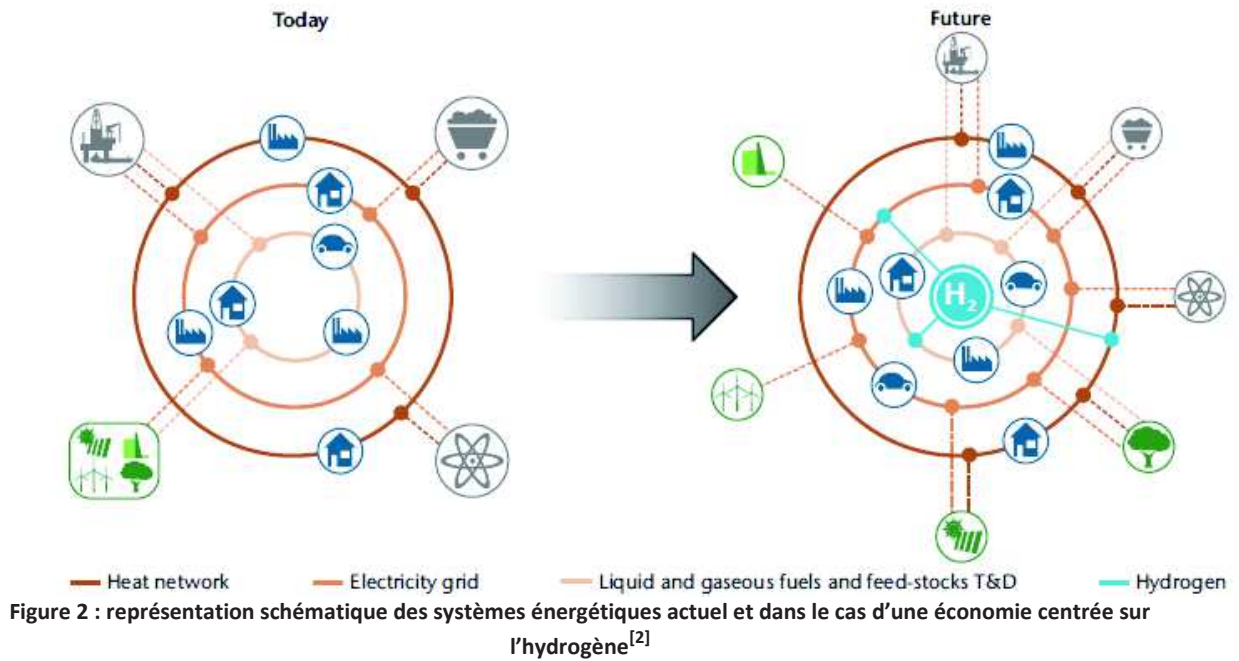
1.2 Transport, stockage et applications

L'hydrogène est à température et pression ambiantes, un gaz de densité faible ($0,085 \text{ kg.m}^{-3}$ à 15°C) qui nécessite donc une transformation pour le stockage et le transport. La solution la plus couramment retenue est celle du stockage sous forme gazeuse sous pression, entre 350 et 700 bars (capacité du réservoir de 100 kWh environ). Il est aussi possible de liquéfier l'hydrogène à -253°C , ce qui augmente considérablement la densité ($71,0 \text{ kg.m}^{-3}$), mais cela est très énergivore et le stockage est limité dans le temps à cause de la vaporisation. D'autres méthodes sont encore envisagées, comme le stockage sous forme d'hydrures métalliques ou au sein de nanostructures carbonées. Le transport peut, par analogie avec le pétrole et le gaz naturel, se réaliser dans des camions citernes, des hydrogénoducs, mais aussi par un mélange avec le gaz naturel (jusqu'à 20%) et transport via les gazoducs^[1].

Deux applications distinctes sont envisagées pour l'hydrogène :

- 1) l'utilisation dans une pile à combustible, pour la génération d'électricité. Celle-ci peut se réaliser pour des applications stationnaires (fourniture d'électricité et de chaleur pour le résidentiel, l'industrie et les réseaux) ou mobiles (transport). Le rendement de conversion est situé entre 32 et 70%^[2].
- 2) l'utilisation en tant que combustible classique dans une turbine, soit en mélange avec le gaz naturel (jusqu'à 45% en hydrogène^[2]) avec une légère adaptation du matériel actuel, soit seul. On peut aussi l'utiliser comme en combustion pour le transport, le chauffage, la cuisson...

À l'heure actuelle, l'utilisation d'hydrogène comme vecteur énergétique reste marginale. Son développement à grande échelle demanderait une adaptation importante du système d'approvisionnement en énergie actuel. La Figure 2 montre le changement qu'impliquerait le passage à un schéma dans lequel l'hydrogène jouerait un rôle central. Cependant ce scénario n'est qu'une hypothèse, et il est probable que l'hydrogène ne s'impose que sur un ou plusieurs de ses marchés potentiels, en partageant ces marchés avec d'autres technologies (électricité, gaz naturel...).

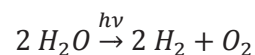


2 Décomposition photochimique de l'eau

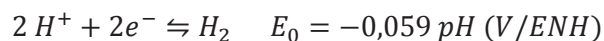
La voie de production de l'hydrogène qui nous intéresse dans cette étude est celle de la décomposition photochimique de l'eau. L'idée d'utiliser l'énergie lumineuse, et plus particulièrement celle d'origine solaire pour catalyser une réaction chimique est très séduisante. En effet, le potentiel de l'énergie solaire pour satisfaire les besoins de l'humanité est gigantesque : la puissance du flux irradiant la Terre est de 120000 TW, alors que la consommation mondiale est de 15 TW^[3]. Ce potentiel avait déjà été souligné en 1912 par Giacomo Ciamician, un des précurseurs de la photochimie, lorsqu'il fit remarquer qu'en exploitant l'énergie solaire, alors « si dans un futur lointain, les réserves de charbons s'épuisent totalement, l'humanité n'en aura cure, car la vie et la civilisation continueront tant que le soleil brillera ! »^[4]. L'utilisation de l'énergie solaire pour la photodissociation de l'eau présente de nombreux avantages dans ce sens, car cela permettrait la fourniture d'une énergie abondante et décarbonée. Les différentes voies explorées vont maintenant être rapidement passées en revue.

2.1 Principe

L'équation bilan de réaction de photolyse de l'eau est la suivante :



L'énergie des photons est transformée en énergie chimique, avec une variation d'enthalpie libre^[5] ΔG^0 de 237 kJ.mol⁻¹. La réaction peut se décomposer en deux demi-équations redox :



Cette dernière réaction demande l'échange de quatre électrons et quatre trous photogénérés, ce qui la rend difficile. Au niveau pratique, cette réaction nécessite la présence d'un catalyseur, qui va collecter les photons et permettre les transferts de charges entre les différentes espèces. Ces catalyseurs peuvent être classés en deux familles : les catalyseurs hétérogènes, qui se trouvent dans une phase différente de celle des réactifs, et les catalyseurs homogènes, qui sont dans la même phase que les réactifs (en solution aqueuse dans ce cas).

Chaque type de catalyse présente des avantages et des inconvénients. Ainsi, en théorie, toute molécule utilisée en catalyse homogène est un centre actif potentiel, ce qui permet de n'utiliser qu'une faible concentration de catalyseur. Cependant, la séparation catalyseur/milieu réactionnel est très aisée en catalyse hétérogène, puisque généralement une filtration suffit, alors qu'elle est délicate en catalyse homogène. Nous allons maintenant passer en revue ces deux approches dans le cas de la photodissociation de l'eau.

2.2 Catalyse hétérogène

La photocatalyse hétérogène est un moyen efficace de réaliser la photodissociation de l'eau^[5].^[6] Dans un semi-conducteur, l'absorption d'un photon d'une énergie supérieure à celle du gap mène à la formation d'un trou dans la bande de valence et au passage d'un électron dans la bande de conduction. L'électron est alors disponible pour la réduction de l'eau en H_2 et le trou pour son oxydation en O_2 . Deux critères principaux doivent être remplis pour que la photodissociation de l'eau soit possible :

- les bandes de conduction et de valence doivent être correctement placées par rapport aux potentiels redox des couples H^+/H_2 et O_2/H_2O : le bas de la bande de conduction doit être moins élevé que E_{H^+/H_2} et le haut de la bande de valence doit être plus élevé que E_{H_2O/O_2} .
- le gap doit être supérieur à la différence de potentiel $E_{H_2O/O_2} - E_{H^+/H_2}$, c'est-à-dire 1,23 eV. Ceci correspond à une longueur d'onde dans le proche infrarouge, à 1104 nm.

La Figure 3 représente, pour des semi-conducteurs classiques, la position de ces bandes par rapport aux potentiels redox des couples de l'eau. Ceux pour lesquels la photodissociation de l'eau est thermodynamiquement possible sont ZrO_2 , $KTaO_3$, $SrTiO_3$, TiO_2 , ZnS , CdS et SiC .

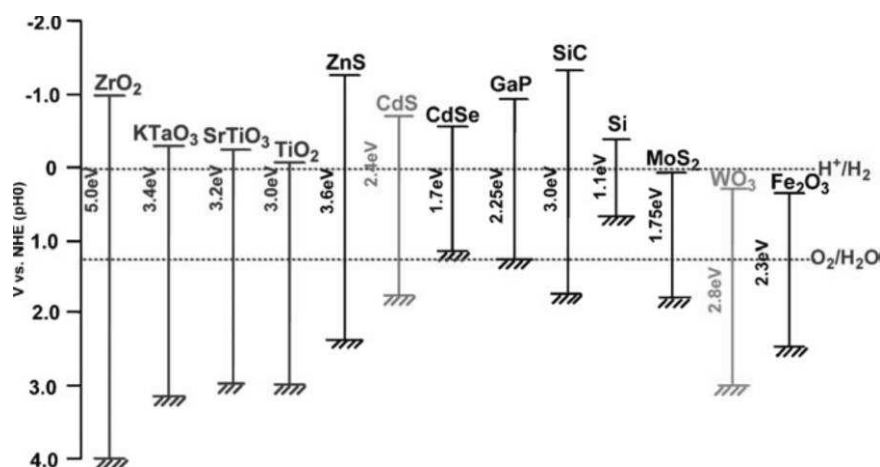


Figure 3 : structure de bandes de semi-conducteurs, et position par rapport aux potentiels redox de l'eau^[5]

Parmi ces semi-conducteurs, le dioxyde de titane TiO_2 est de loin le plus utilisé, ce qui lui donne le rôle de système modèle pour l'étude de la photodissociation de l'eau. En effet, TiO_2 a été utilisé comme photocatalyseur pour la dégradation de polluants^[7] ou dans des cellules solaires^[8]. Ainsi, le mécanisme des réactions de photocatalyse a fait l'objet de plusieurs études^{[9], [10]}, et le principe est le même pour les autres semi-conducteurs. La Figure 4 présente un schéma des processus induits, qui peuvent être décomposés en plusieurs étapes :

- 1) l'absorption du photon par le solide, qui fait passer un électron de la bande de valence à la bande de conduction et induit la création d'un trou. Deux scénarii sont alors envisageables pour cette paire.
- 2) a) l'électron (le trou) migre vers la surface du solide, puis oxyde (réduit) les molécules situées dans l'autre phase : la réaction de photocatalyse est réussie.
b) l'électron rencontre un trou, ils se recombinent sous forme d'émission d'un photon ou de chaleur : l'énergie apportée par le rayonnement est perdue.

Le TiO_2 souffre de deux défauts majeurs dans le cadre de la photocatalyse^[11] : une recombinaison rapide des paires électron-trou et un gap élevé de 3,2 eV (388 nm) qui correspond à une absorption dans l'UV qui ne représente qu'une faible partie du rayonnement solaire.

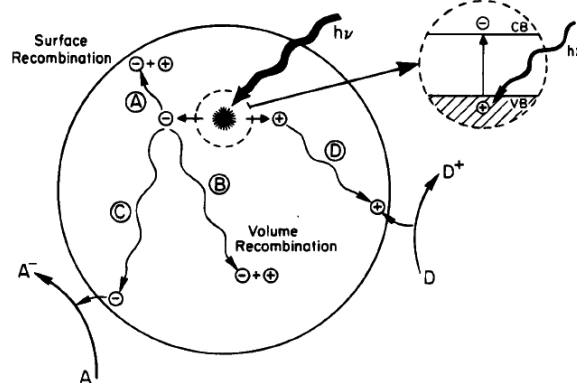


Figure 4 : processus induit par la photo-excitation d'un semi-conducteur^[10, p. 2]

Plusieurs approches^[11] ont été étudiées afin de remédier aux limitations de TiO_2 . Ainsi, l'ajout de particules métalliques sur la surface du TiO_2 peut diminuer la recombinaison des charges. Le métal noble le plus utilisé dans ce sens est le platine, qui est très efficace mais présente un coût élevé. On peut également citer le dopage par des ions métalliques qui permet de déplacer l'absorption vers le visible, par la formation de défauts dans le gap. Cependant l'effet reste faible, et les ions ont tendance à devenir des centres de recombinaison. Le dopage par l'azote permet aussi un décalage bathochrome de l'absorption^[12].

En pratique, des réactifs sacrificiels sont souvent utilisés pour l'étude des propriétés de photodissociation de l'eau. La Figure 5 représente les deux processus mis en jeu. En présence d'un réducteur, les trous oxydent celui-ci de façon irréversible, à la place de l'eau. Il en résulte un enrichissement du semi-conducteur en électrons, ce qui facilite la production de H_2 . De plus, en choisissant un réducteur avec une demi-réaction redox à un ou deux électrons, seuls deux électrons sont alors nécessaires pour réaliser la transformation de H_2O en H_2 , au lieu de quatre. La réaction se trouve alors grandement favorisée. A l'inverse, pour la production de O_2 , un oxydant sacrificiel va venir capturer les électrons.

Ces réactifs sacrificiels sont souvent utilisés afin de déterminer la faisabilité thermodynamique et cinétique de la production de H_2 ou de O_2 . Ce ne sont alors que des demi-réactions de photodissociation, et une activité mesurée en présence de donneurs et d'accepteurs sacrificiels ne garantit pas que le semi-conducteur puisse réaliser la photodissociation complète, sans réactifs sacrificiels.

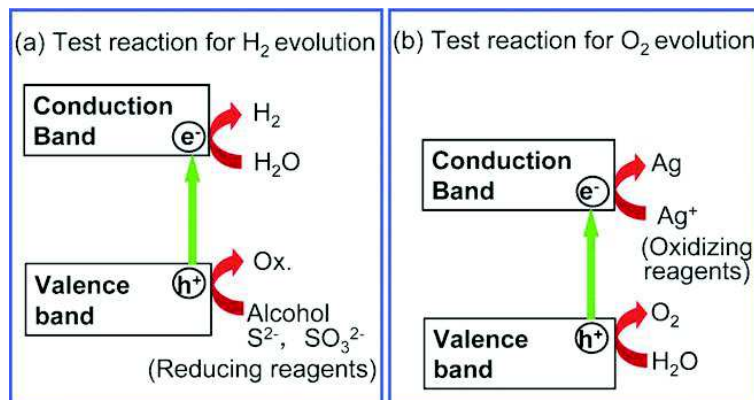


Figure 5 : photodissociation de l'eau en présence de réactifs sacrificiels^[5]

2.3 Catalyse homogène

La photocatalyse homogène est une autre voie explorée pour la photodissociation de l'eau. Dans ce cas, ce sont des molécules qui sont considérées, et non plus des semi-conducteurs. Les catalyseurs homogènes sont des complexes de métaux de transition. Le métal joue le rôle de centre actif de la réaction, les réactions ont lieu dans sa sphère de coordination. En pratique, la majorité des études concernant la photodissociation de l'eau se concentre sur la demi-réaction de production de H_2 . L'expérience type utilise un photo-sensibilisateur pour collecter les photons, un donneur d'électron sacrificiel et un complexe jouant le rôle de catalyseur^{[13]–[18]}. Beaucoup de ces catalyseurs utilisent des métaux nobles comme Pt, Ru, Ir, ce qui rend difficilement envisageable leur déploiement à grande échelle. De plus, ces complexes souffrent d'une durabilité faible.

La Figure 6 présente un exemple de processus proposé pour la production de H_2 photocatalysée par un complexe de cobalt, utilisant un photo-sensibilisateur sans métal noble^[16]. La première étape consiste en l'absorption d'un photon par le photo-sensibilisateur, qui passe dans un état triplet. Le donneur sacrificiel, la triéthanolamine, permet le transfert d'une charge négative sur le photo-sensibilisateur. Deux molécules de celui-ci viennent successivement réduire le Co^{III} en Co^{II} puis en Co^I , ce qui active le catalyseur. Le Co^I réduit ensuite un proton H^+ de la solution en hydrure H^- , et repasse à l'état Co^{III} . Puis le Co^{III} est réduit par le photo-sensibilisateur pour passer à l'état Co^{II} . Ceci entraîne la libération de l'hydrure qui réagit avec un proton H^+ pour former H_2 . Le catalyseur est ensuite régénéré par la réduction de Co^{II} en Co^I .

Cependant, l'étude des photocatalyseurs homogènes ne constitue pas un intérêt central dans le cas de cette étude, qui porte sur le nitrure de carbone graphitique, un semi-conducteur réalisant de la photocatalyse hétérogène. Nous allons maintenant détailler son étude.

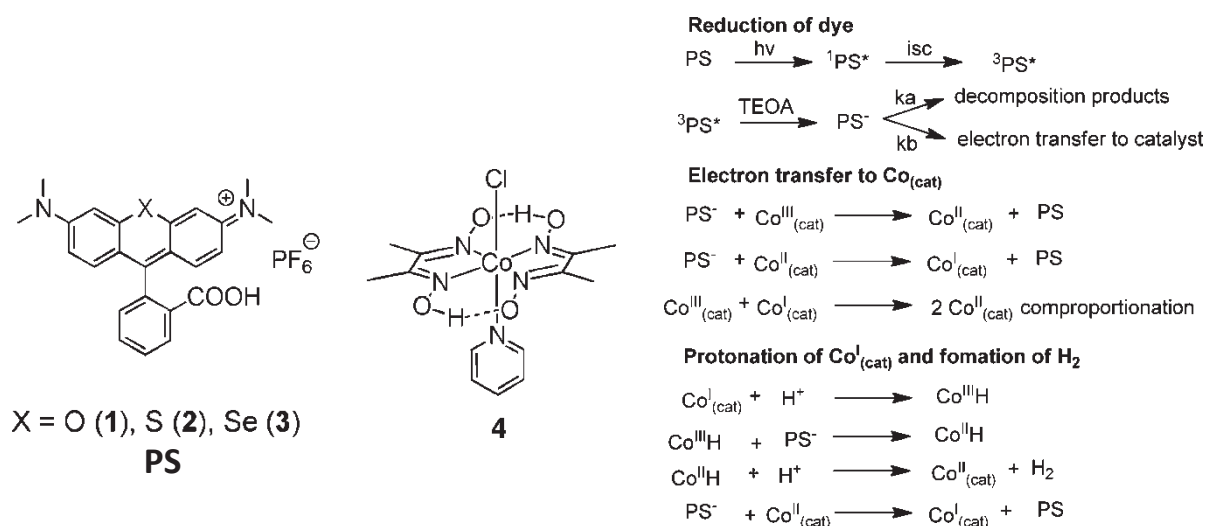


Figure 6 : réaction de formation de H₂ à partir d'eau, en présence d'un dérivé de rhodamine et d'un complexe de cobalt^[16]

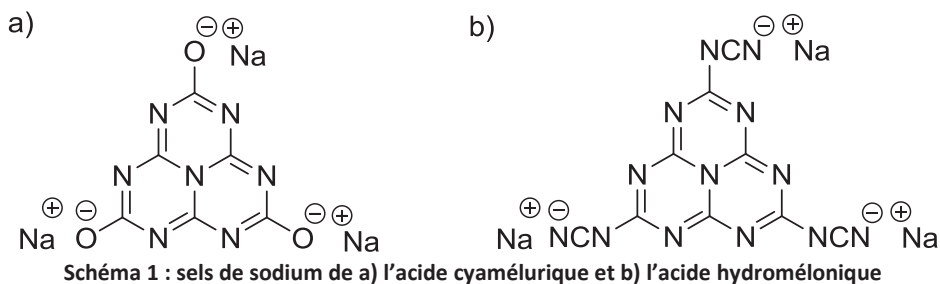
3 Le nitrure de carbone graphitique (gCN)

Nous nous intéressons, dans cette étude, au nitrure de carbone graphitique (ou gCN), un semi-conducteur organique. Ce matériau a fait l'objet d'un intérêt croissant depuis 2009, lorsque les propriétés photocatalytiques pour la photodissociation de l'eau de ce matériau ont été observées, et ce, sans l'ajout de métaux nobles^[19]. Une approche historique du gCN sera d'abord présentée, puis nous résumerons ses propriétés structurales et physicochimiques connues.

3.1 Histoire du gCN

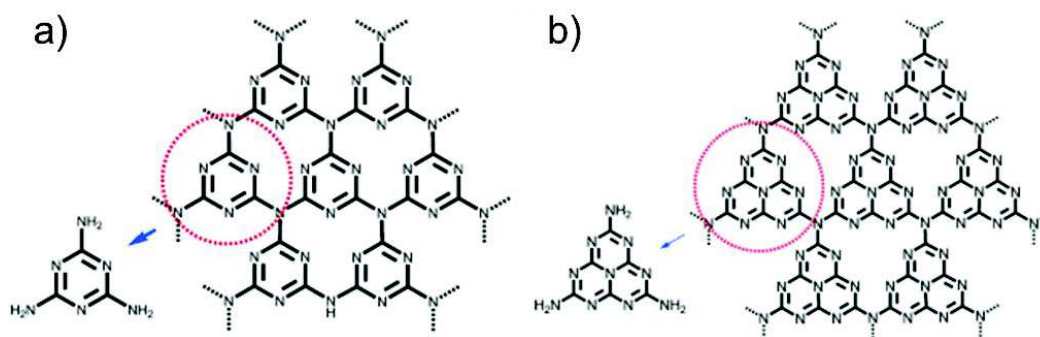
Le nitrure de carbone est un matériau dont la première synthèse a été décrite par les fondateurs de la chimie moderne. En effet, en chauffant du thiocyanate de mercure, le suédois Jöns J. Berzelius obtient en 1834 un polymère brut, que Justus von Liebig nommera « melon »^[20]. Liebig est aussi à l'origine de la nomenclature utilisée à l'heure actuelle, en introduisant les termes de melem, melam et mélamine que nous décrirons par la suite. Le melon est longtemps resté un matériau dont la structure fut non confirmée. En effet, le produit obtenu est relativement inerte chimiquement, et est de plus insoluble. En 1922, Franklin propose un « nitrure carbonique » de formule C₃N₄, sans proposer de structure, qui serait le produit final obtenu après la désamination du melon par traitement thermique^[21].

En 1937, Pauling et Sturdivant^[22] ont proposé pour la première fois une structure à base du cycle tri-s-triazine ou heptazine C₆N₇ pour des dérivés du melon, les sels de l'acide cyamélurique et de l'acide hydromélonique, représentés Schéma 1. Ils se sont pour cela appuyés sur des mesures de diffraction aux rayons X, ainsi que sur des calculs quantiques.

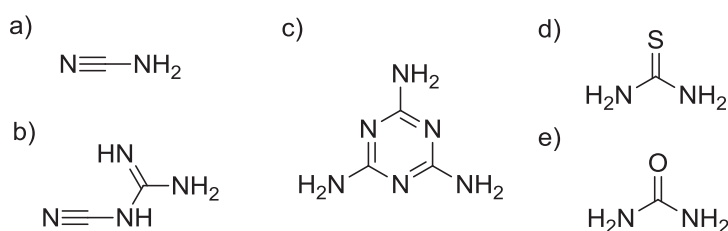


L'intérêt autour de ces composés est resté faible jusqu'à ce que, à partir de la fin des années 1980, des études théoriques^{[23], [24]} prévoient que la forme diamant du nitrure de carbone (β -C₃N₄) ait un module d'élasticité très élevé, supérieur à celui du diamant. De nombreux efforts ont été portés sur cette synthèse^{[25]–[30]}, mais l'obtention de nitrure de carbone hybridé sp³ s'est révélée difficile, principalement à cause de sa faible stabilité thermodynamique^[31]. Des travaux théoriques ont par ailleurs montré que la phase graphitique (g -C₃N₄) était la forme allotropique la plus stable dans les conditions normales de température et de pression^{[24], [32]–[34]}.

Deux structures ont été proposées pour le g -C₃N₄, représentées Figure 7. Celles-ci sont constituées par la répétition sous forme d'un polymère bidimensionnel de cycles triazines ou heptazines. Il a été montré par des études théoriques que la forme des deux la plus stable est celle à base heptazine^{[35], [36]}. Cependant, aucune donnée expérimentale ne permet, à l'heure actuelle, de confirmer l'existence du g -C₃N₄ à base d'heptazines. On utilisera donc par la suite l'abréviation gCN pour le nitrure de carbone graphitique, sa structure exacte restant encore inconnue.



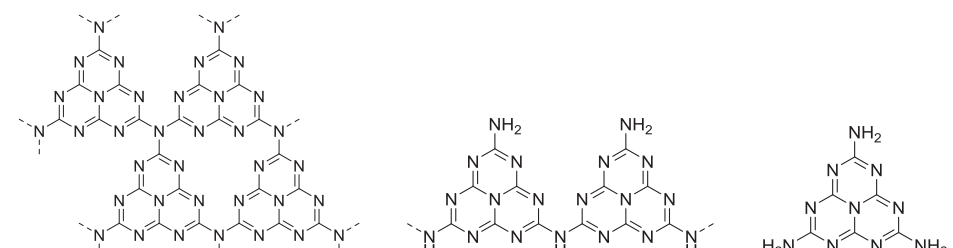
Le gCN est généralement synthétisé par condensation thermique entre 450°C et 650°C de précurseurs peu coûteux et riches en azote comme le cyanamide^[38], le dicyandiamide^[39], la mélamine^[40], la thiourée^[41], l'urée^[42] voire des mélanges de ces molécules^[43] (Schéma 2).



Dans notre analyse de la littérature, nous allons nous intéresser plus particulièrement à la structure et aux propriétés physicochimiques du gCN, et au lien qui unit les deux. Un résumé des différentes modifications physiques et chimiques apportées au gCN sera aussi effectué, afin d'avoir un aperçu large des possibilités offertes par ce type de matériau. Pour des informations concernant les propriétés photocatalytiques, on pourra se reporter aux articles de revue qui ont été récemment consacrés au gCN^{[37], [44], [45]}.

3.2 Structure

La structure des composés du gCN est difficile à élucider, ce qui est notamment dû à leur faible solubilité. Ainsi, le terme gCN regroupe en réalité un vaste nombre de composés différents. Les analyses élémentaires sont de bons indicateurs de cette variété de composés obtenus. Plus précisément, le rapport du nombre de carbone sur le nombre d'azote C/N est caractéristique de chaque structure du gCN (Tableau 1). En effet, celui-ci est de 0,75 dans le cas d'une structure C_3N_4 , et de 0,67 dans le cas d'une chaîne linéaire (nommée melon). Or, la valeur moyenne indiquée dans la littérature est de 0,72, avec de fortes variations selon le précurseur et les conditions de synthèse (0,61-1.01)^[46]. De plus, la présence résiduelle d'hydrogène dans toutes les analyses élémentaires réalisées est le signe d'une condensation partielle.



	g-C_3N_4	melon	melem
rapport C/N	0,75	0,67	0,60

Tableau 1 : variation du rapport du nombre carbone sur le nombre d'azote pour différentes structures

Lotsch *et al.* ont étudié le gCN par RMN solide et diffraction électronique, appuyée par la DFT, pour en déterminer la structure^[47]. Les auteurs ont montré, par RMN ^{13}C et surtout ^{15}N (mélatrine enrichie), l'existence d'un seul bloc élémentaire dans le gCN, l'heptazine. Ils utilisent pour cela une comparaison avec le melem, étudié précédemment dans la littérature^[48]. La diffraction électronique permet de déduire la structure du gCN, qui prend la forme de polymère en zigzag, relié par des liaisons H, comme représenté Figure 8. Cependant, la géométrie d'empilement des couches ne peut pas être déterminée à l'aide des données expérimentales, et les auteurs ne tranchent pas entre une forme A-A (superposition de couches identiques les unes sur les autres) ou A-B-A (alternance entre deux couches décalées l'une par rapport à l'autre). Par ailleurs, les calculs DFT réalisés sur des assemblages d'oligomères à 6 unités sont en accord avec la structure obtenue, qui correspond bien à un minimum d'énergie. Les signaux RMN ^{13}C et ^{15}N calculés sont aussi compatibles avec la structure proposée.

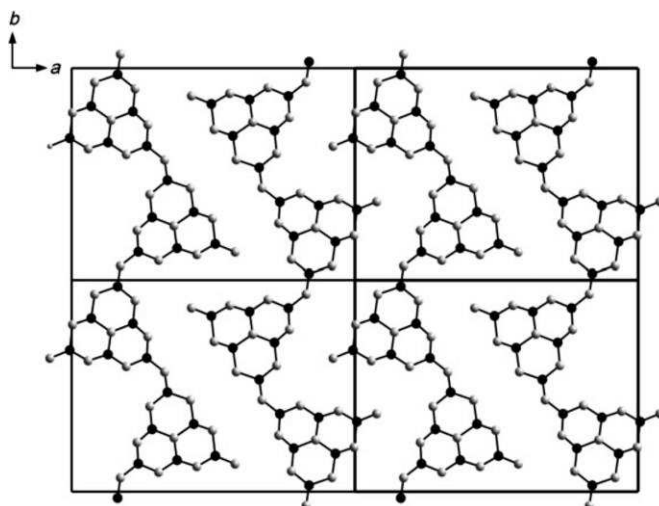
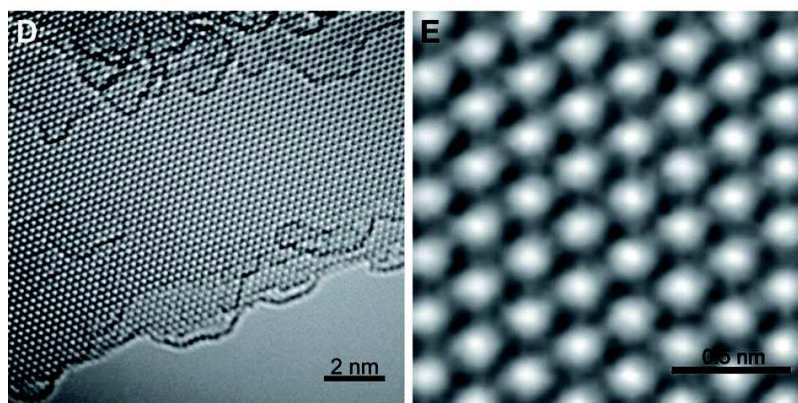


Figure 8 : structure d'un feuillet de melon obtenu par diffraction électronique ^[47]. Les atomes d'hydrogène ne sont pas représentés. En noir : carbone ; en gris : azote

Tyborski *et al.* ont étudié la compatibilité des spectres de diffraction de poudre par rayons X avec cette structure^[49]. Pour cela, du gCN est synthétisé par traitement thermique de dicyandiamide à des températures variant de 510°C à 610°C. Les spectres de diffraction théoriques sont ensuite calculés, pour plusieurs structures différentes : celle obtenue par Lotsch *et al.*^[47], ainsi que celles bidimensionnelles à base d'heptazine et de triazine. Seule celle à base de chaînes linéaires rend compte de tous les pics de diffraction observés de façon satisfaisante, d'où la confirmation de cette structure. Les auteurs proposent une forme superposée A-A pour l'empilement des couches, avec un groupe de symétries tricliniques $P1$ ou $P\bar{1}$, mais ne tranchent pas sur le fait que les couches soient parfaitement planes ou bien légèrement ondulées de façon sinusoïdale. Par ailleurs, une diminution linéaire de la distance inter-feuillets avec la température de synthèse est notée. La présence éventuelle d'autres phases n'est pas non plus écartée, car un pic de faible intensité vers $2\theta = 44^\circ$ reste inexpliqué, ce qui, d'après les simulations, pourrait correspondre à l'une ou l'autre structure bidimensionnelle.

Comme déjà mentionné, bien qu'il ait été montré dans la littérature que le gCN basé sur le cycle triazine est moins favorable thermodynamiquement que celui avec l'heptazine, un article récent a montré qu'il était possible d'obtenir des feuillets bidimensionnels similaires au graphite à base de triazine^[50]. Pour cela, une synthèse dans des sels fondus est utilisée, en plaçant du dicyandiamide et un mélange eutectique LiBr/KBr dans une ampoule scellée, sous vide. Un traitement thermique jusqu'à 600°C est ensuite réalisé. Un film formé aux interfaces gaz-liquide et solide-liquide, est isolé par un lavage à l'eau. La Figure 9 montre les images obtenues en microscopie électronique, qui confirment la structure triazine en nid d'abeille du matériau obtenu. L'organisation sous forme de feuillets bidimensionnels est, elle aussi, clairement visible sur ces images. Par la suite, on s'intéressera uniquement aux matériaux basés sur le cycle heptazine, compte tenu du manque de données disponibles à l'heure actuelle concernant le gCN à base triazine, préparé dans des conditions bien spécifiques.

Figure 9 : gt-CN observé en HR-TEM ^[50]

3.3 Propriétés du gCN

L'analyse thermogravimétrique de la mélamine^[40], un précurseur du gCN, montre un pic endothermique important accompagné d'une importante perte de masse vers 300-390°C, signe que dans cette gamme de température la sublimation et la condensation thermique de la mélamine en melem ont lieu en même temps. Un second pic apparaît à 545°C, dû à une condensation plus importante du gCN. Un pic endothermique important apparaît à 630°C, en même temps qu'une perte de masse significative, ce qui signifie que la décomposition et la vaporisation des fragments commencent à cette température. A 750°C, la décomposition est complète et il ne reste aucun résidu. Cette stabilité thermique est exceptionnelle pour un polymère organique, et est plus élevée que celle de polymères haute température ou de polyamides et polyimides aromatiques.

Comme pour le graphite, les interactions de type Van der Waals entre les couches du gCN le rendent insoluble dans la plupart des solvants. Pour des solvants conventionnels comme l'eau, le méthanol, l'éthanol, le benzène, le toluène, le chloroforme, l'acétone, l'acétonitrile, le THF, l'acétate d'éthyle, le DMF et le tétrachlorure de carbone, aucune solubilité ni réactivité n'ont été détectées après 30 jours passés en solution (1,0 g de gCN dans 20mL de solvant)^[51]. Une solubilité (15%) a cependant été décelée dans le DMSO, sans modification chimique d'après l'analyse des spectres infrarouge. D'autre part, le traitement par la soude et la potasse aqueuses concentrées entraîne une hydrolyse de la structure en sels de l'acide cyamélurique (Schéma 1), et le traitement par des acides concentrés semble donner lieu à une dispersion colloïdale réversible des feuillets^[52].

Au niveau optique, le gCN possède un spectre d'absorption (Figure 10) typique d'un semi-conducteur organique, avec un gap autour de 2,9 eV (420nm). Cette valeur est en accord avec sa couleur jaune pâle. Comme on le verra plus loin, ce spectre peut être décalé en énergie, selon le degré de condensation, ou bien en apportant des modifications chimiques. Le gCN a aussi des propriétés de photoluminescence, avec une émission forte et large dans le bleu (maximum vers 470 nm), qui peut aussi être modulée. Les rendements quantiques de fluorescence sont de 4,8% pour la poudre de gCN, mais peuvent monter jusqu'à 19,6% dans le cas de couches de quelques feuillets^[53].

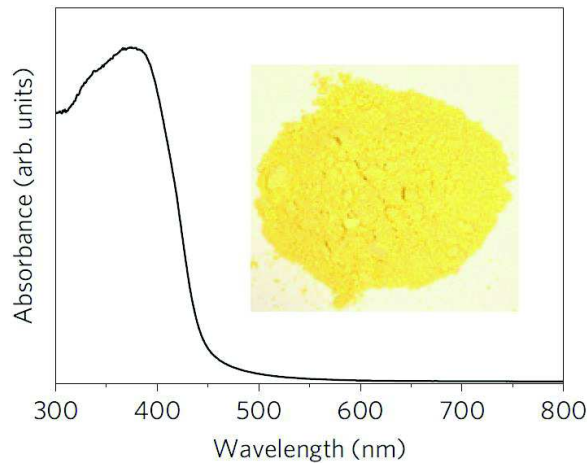


Figure 10 : spectre d'absorption en réflexion diffuse et photographie de la poudre de gCN ^[19]

Dans une expérience de SPV (surface photovoltage ou photopotential de surface), le potentiel de la surface d'un semi-conducteur est mesuré sous illumination monochromatique. En effet, l'absorption d'un photon par un semi-conducteur mène à la création de porteurs de charges (électron et trou). Moins l'absorption est grande, plus le photon pénètre profondément, donc plus le porteur de charge est généré loin de la surface, et donc plus le potentiel mesuré est faible^[54]. Des expériences de SPV ont été menées sur du gCN synthétisé à partir de cyanamide à 550°C^[55]. Le fait que le photopotential soit positif montre que le gCN se comporte comme un semi-conducteur de type n. La Figure 11 montre l'évolution de la différence des potentiels de contact ΔCPV (différence de potentiel électrostatique entre la surface et une référence) en fonction de l'énergie des photons incidents. Une diminution de ΔCPV vers 2,8-2,9 eV est observée, qui peut être considérée comme le gap du gCN. Cependant, une augmentation du signal est mesurée vers 3,6 eV, due à l'apparition d'une zone d'intense absorption, d'origine monomérique (gap HOMO-LUMO du melem à 3,5 eV). Par ailleurs, les courbes obtenues montrent différentes pentes, ce qui empêche d'appliquer les modèles utilisés pour les semi-conducteurs classiques. Ces particularités montrent que le gCN a aussi une nature de polymère organique.

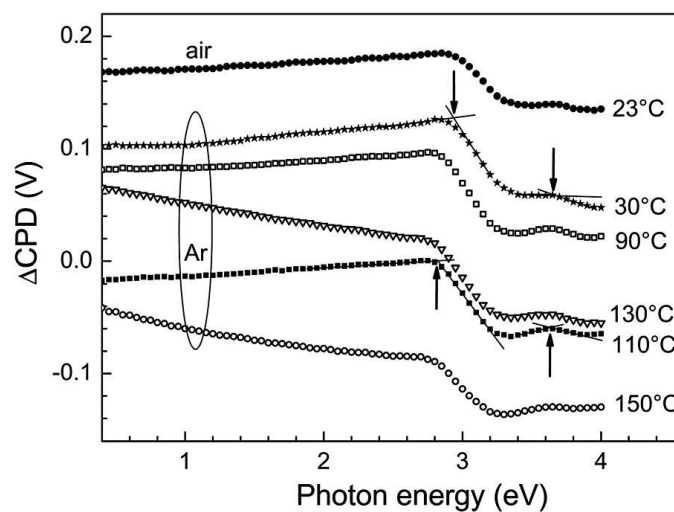


Figure 11 : spectre de différence des potentiels de contact du gCN à l'air et sous argon, à différentes températures^[55]. Les flèches désignent les énergies de transition.

3.4 Lien structure-propriétés

3.4.1 gCN « simple »

Comme montré précédemment, le terme « nitrure de carbone graphitique » recouvre une gamme de matériaux de structures variées et encore très mal définies. Des études pratiques et théoriques ont été menées afin de déterminer quelle était l'influence de différents paramètres (degré de polymérisation, forme linéaire ou branchée) sur les propriétés du matériau obtenu, notamment photo-physiques et photocatalytiques. Tout d'abord, plusieurs études ont porté sur l'influence de la température de traitement, donc du degré de condensation, sur les propriétés optiques du matériau obtenu. Deux d'entre elles, publiées quasi-simultanément^{[56], [57]}, montrent une diminution similaire de l'énergie du maximum de fluorescence en fonction de la température de synthèse (de 300°C à 650°C, Figure 12), bien que le précurseur utilisé soit différent dans les deux cas (mélamine et dicyandiamide) et que la longueur d'onde d'excitation soit différente (280 nm et 325 nm). Cette diminution de l'énergie de luminescence s'accompagne d'une augmentation de la largeur à mi-hauteur avec la température de condensation, de 0.40 à 0.55 eV entre 490°C et 610°C.^[57] Cette augmentation est aussi visible dans l'étude de Zhang *et al.*, mais non quantifiée^[56]. Les cinétiques de fluorescence sont rapides, les temps de demi-vie de fluorescence mesurés étant de l'ordre de quelques nanosecondes dans les deux études.

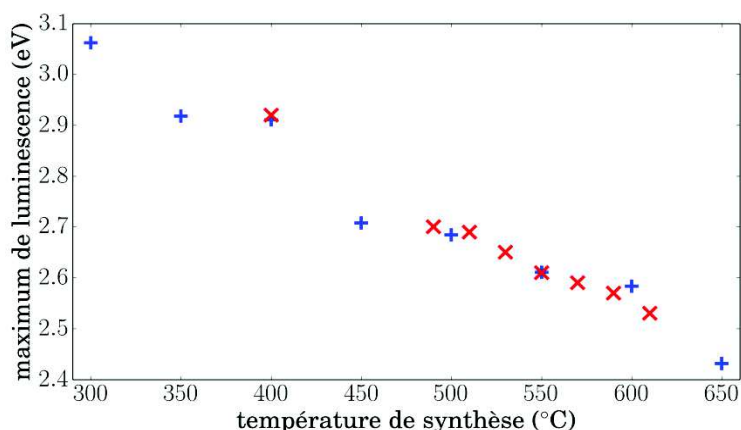


Figure 12 : évolution du maximum de fluorescence en fonction de la température de synthèse du gCN.
En bleu : excitation à 280nm^[56] ; en rouge : excitation à 325nm^[57]

La question se pose alors de la nature des transitions observées. Zhang *et al.* notent la présence de deux longueurs d'onde d'émission à 405 et 480 nm, qui correspondent à deux mécanismes distincts pour l'émission. Celle à 405 nm diminue en intensité avec la température, ce qui permet de proposer un schéma pour ces mécanismes de fluorescence, représenté Figure 13 : un des mécanismes est une relaxation de la bande de valence vers un état d'énergie intermédiaire (LP), l'autre moins énergétique de la π^* vers LP. Cette dernière est favorisée avec l'augmentation du degré de condensation, qui entraîne la diminution de la distance d'empilement inter-feuillets, ce qui augmente le recouvrement des orbitales π^* . L'empilement a aussi une influence sur d'autres paramètres que l'énergie de fluorescence. En effet, une diminution linéaire de la largeur à mi-hauteur et une augmentation exponentielle de la durée de vie avec la distance entre les couches du gCN sont observées^[57].

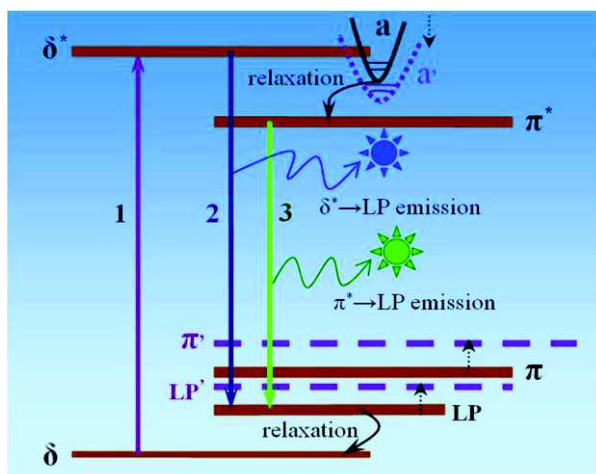


Figure 13 : Diagramme d'énergie schématique de photoluminescence, pour le gCN produit par condensation thermique de la mélamine [56]

Les études sur l'absorption fournissent des informations complémentaires sur la structure électronique du gCN. L'équipe de Tyborski et Merschjann^{[49], [57]} a aussi étudié l'évolution de l'absorption avec la température à laquelle le gCN est synthétisé, entre 490°C et 610°C^[58] (mesure par transmission avec des pastilles de KBr). Ils se sont plus particulièrement intéressés à la détermination de la nature du gap du gCN. Pour un semi-conducteur, si la transition est directe, alors l'atténuation A est proportionnelle à la racine carrée de l'énergie des photons E . Si la transition est indirecte, alors A est proportionnel au carré de E . Les gaps optiques sont obtenus à partir de la linéarisation des spectres $E=f(VA)$ et $E=f(A^2)$. Une diminution quasi-linéaire du gap direct ou indirect avec la température de synthèse est observée dans les deux cas, ce qui ne permet pas de trancher sur la nature de la transition, directe ou indirecte. Le gCN ne se comporte pas donc pas optiquement comme un semi-conducteur, il en est déduit que les transitions sont dominées par les unités heptazine.

Le lien structure-propriétés photophysiques du gCN étant mal défini, les études sur les propriétés optiques n'apportent que des informations parcellaires sur leurs origines structurales. Des études théoriques viennent alors en appui des résultats expérimentaux pour éclaircir le lien structure-propriétés électroniques. Ainsi, Butchosa *et al.* ont considéré différentes structures basées sur des unités heptazine et triazine, de géométries linéaires ou bidimensionnelles^[59]. L'influence de ces variations de structure sur les spectres d'absorption UV-visible et sur les potentiels d'oxydoréduction a été étudiée. Pour les oligomères à base heptazine (Figure 14), un effet bathochrome est observé lors de l'augmentation de la longueur de chaîne, ce qui correspond bien à la diminution du gap avec le degré de condensation du gCN. De plus, à nombre d'unités égal, le passage d'une chaîne linéaire d'heptazine à un arrangement bidimensionnel entraîne aussi un décalage du spectre UV-visible calculé vers le rouge. Il est à noter que la transition de plus haute longueur d'onde ne semble pas dépasser 400 nm pour les chaînes linéaires et 450 nm pour les structures bidimensionnelles, et que ces limites sont atteintes pour un faible nombre d'heptazines (4 en linéaire et 6 en deux dimensions). Dans le cadre de la photocatalyse, il est intéressant de considérer le placement des niveaux d'énergie des oligomères par rapport aux potentiels des couples redox de l'eau. Les calculs de potentiels d'oxydoréduction de Butchosa *et al.* montrent que les oligomères à base d'heptazine peuvent tous thermodynamiquement réaliser la dissociation de H_2O , contrairement à ceux à base de triazine.

Ainsi, la difficulté expérimentale pour la réalisation de la photodissociation de l'eau (et pas seulement des demi-réactions avec donneurs/accepteurs sacrificiels) vient d'une raison plutôt cinétique que thermodynamique, au niveau de l'oxydation en oxygène. Cela est expliqué par le processus à 4 électrons, pour lequel la production de 4 trous est difficile compte tenu des recombinaisons. En effet, quand on rajoute un donneur sacrificiel (triéthylamine ou méthanol), la réaction est plus difficile thermodynamiquement (les potentiels sont décalés d'environ 1 V) mais les processus ne mettent en jeu que 2 électrons.

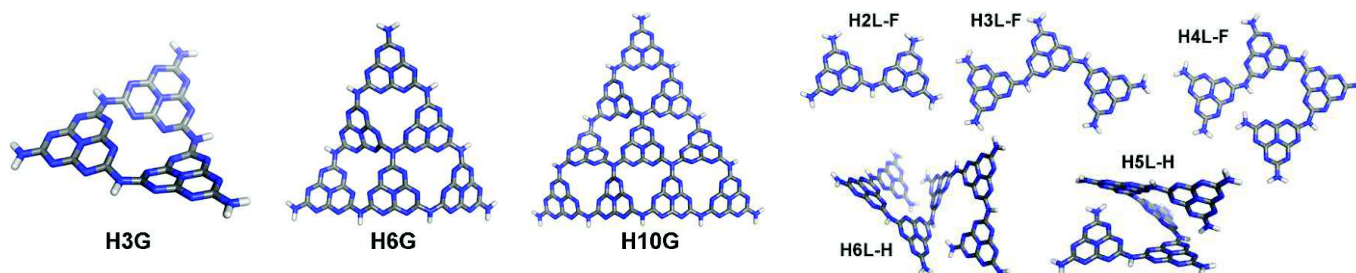


Figure 14 : oligomères à base heptazine étudiés par Butchosa *et al.*^[59]

3.4.2 Modification du gCN

Des modifications peuvent être apportées à la structure géométrique ou chimique du gCN, afin d'en améliorer les propriétés photocatalytiques. Différents moyens ont été envisagés :

- une **augmentation du nombre de sites disponibles** par une augmentation de la surface spécifique
- une **diminution de la recombinaison électron-trou**
- un **décalage du spectre d'absorption** afin d'augmenter la superposition avec le spectre solaire.

Nous allons passer rapidement en revue les résultats obtenus par ces différentes approches. La surface spécifique est un paramètre de choix pour l'amélioration des propriétés photocatalytiques, car le nombre de sites actifs lui est directement proportionnel. Celle de la poudre brute de gCN récupérée après la condensation thermique est très faible, en général de moins de $10 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, à l'exception près du gCN préparé à partir d'urée qui peut atteindre une surface de $288 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ ^[42]. Deux voies sont explorées afin d'augmenter la surface spécifique : la nano-structuration et l'exfoliation.

De nombreux efforts concernant la nano-structuration ont porté sur la synthèse de gCN poreux avec ou sans moule solide de silice, l'obtention de sphères creuses, ou bien encore des structures monodimensionnelles. Par exemple, avec un moule de silice hexagonal et mésoporeux traité préalablement avec HCl (mode opératoire donné en Figure 15), il est possible d'atteindre une surface spécifique de $517 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ ^[60]. L'exfoliation est une méthode aussi utile pour améliorer la surface spécifique. En effet, l'empilement des feuillets de gCN est un des freins à l'augmentation de la surface spécifique, qui pourrait être théoriquement très élevée. L'exfoliation, déjà employée avec succès pour la synthèse de graphène, a été transposée au gCN par plusieurs auteurs^{[61]–[64]}. Ainsi, des surfaces spécifiques de $384 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ ont été atteintes par sonication du gCN dans l'isopropanol, donnant des feuillets de 2 nm d'épaisseur^[62].

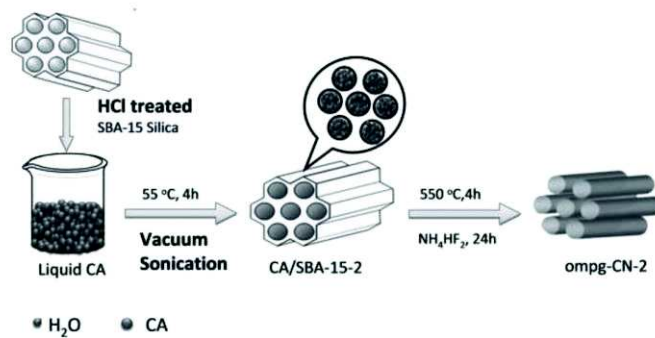


Figure 15 : mode opératoire pour la synthèse de gCN de grande surface spécifique [60]

L'obtention de feuillets d'une ou quelques couches permet par la même occasion d'utiliser le deuxième levier pour l'amélioration des propriétés photocatalytiques, la diminution de la recombinaison électron-trou. En effet, ces structures augmentent l'efficacité de la séparation de charge, car les porteurs de charge ont des distances plus courtes à parcourir jusqu'à la surface. Ainsi, dans le cas d'une monocouche^{[63], [64]}, le photocourant est multiplié par 17 et le temps de vie des charges (mesuré par fluorescence) est 3,6 plus long que celui du gCN brut, indiquant une plus grande stabilité des paires électron-trou.

Le troisième levier, la diminution du gap du gCN afin d'absorber une plus grande partie du spectre visible, peut être obtenu par des modifications chimiques. Le dopage par des hétéroéléments en remplacement d'un des atomes de carbone ou d'azote constitue une première solution. Ainsi, un dopage par le soufre^[65] donne lieu à un élargissement du gap, tandis que des dopages par le bore^[66], le fluor^[67] ou encore l'iode^[68] rétrécissent le gap et améliorent le recouvrement de l'absorption avec le spectre visible. Le dopage métallique, par insertion d'ions métalliques dans la structure, à l'intérieur d'une couche par complexation avec les doublets non liants des azotes, ou bien par intercalation entre les feuillets, est aussi envisagé. Ainsi, le traitement thermique de dicyandiamide avec des chlorures métalliques de Fe^{3+} et Zn^{2+} donne une absorption décalée vers le rouge^[69]. Enfin, des modifications chimiques peuvent être apportées par dopage moléculaire. Par exemple, le gCN synthétisé par la copolymérisation du dicyandiamide avec différentes proportions d'acide barbiturique possède une gamme de gap allant de 2,67 à 1,58 eV, et une absorption dans le visible jusqu'à 750 nm^[70]. Il est aussi possible de réaliser des traitements post-condensation sur le gCN, comme avec le PMDA^{[71], [72]}, qui décroît le gap et améliore l'absorption dans le visible.

3.4.3 Oligomères d'heptazine

Certains auteurs, tenant compte du fait que les sites actifs du gCN étaient très probablement situés sur les défauts de ce polymère (les terminaisons des chaînes notamment), ont diminué les températures de condensation afin d'obtenir des chaînes plus courtes, et ainsi augmenter le nombre de défauts. Deux études allant dans cette direction ont été récemment publiées.

La première, de Chu *et al.*, concerne la synthèse de melem par traitement thermique de la mélamine à 425°C [73]. Cette température est choisie par les auteurs car elle est légèrement inférieure à celle pour laquelle le melem se condense en melon (450°C). La structure est vérifiée par IR, RMN ^{13}C et analyse élémentaire (théo/exp : C 33.03/32.83, N 64.20/63.71 et H 2.77/2.82). La présence résiduelle de mélamine est écartée, car la perte de masse correspondante n'est pas observée en ATG. Les spectres IR et RMN obtenus présentent cependant des signaux élargis par rapport au melem cristallin déjà étudié[48], ce qui peut être la signature d'une condensation partielle du melem. Une activité photocatalytique est observée pour le melem seul dans une solution aqueuse à 10 %vol de méthanol, avec illumination par lampe Xe ($\lambda > 300\text{nm}$), mais celle-ci est très faible. La production de H_2 est multipliée par 1840 en ajoutant 1% en masse de Pt (par photodéposition de H_2PtCl_6) et celle-ci correspond à une activité spécifique (rapportée à la surface spécifique) 1,6 fois supérieure à celle du gCN. Des mesures de photo-courant sont aussi réalisées, et un signal est observé pour le melem déposé sur FTO (irradiation $\lambda > 300\text{nm}$).

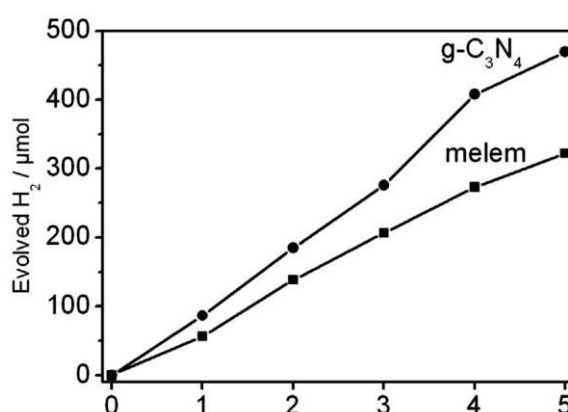


Figure 16 : évolution de la production de H_2 dans une solution aqueuse à 10%vol de méthanol pour le melem avec 1%Pt et le g-CN avec 1%Pt sous irradiation d'une lampe Xe ($\lambda > 300\text{ nm}$) [73]

La deuxième étude, de Lau *et al.* [74], propose la synthèse de chaînes plus courtes de gCN. De la mélamine est traitée à 450°C pour limiter le degré de condensation. Les auteurs tentent de séparer le melem des oligomères, en utilisant le DMSO pour le solubiliser et en supposant que les oligomères auront une solubilité bien moindre dans ce solvant. 48 % de la masse du mélange est ainsi récupérée. Le solide restant est alors séparé en deux fractions par centrifugation différentielle ; 35 % est récupéré à la plus faible vitesse (force centrifuge relative de 10000) et 16 % à vitesse plus élevée (FCR de 60000).

La spectroscopie IR (absence du pic correspondant à la liaison entre heptazine) ainsi que la RMN ^{13}C et ^{15}N permettent de conclure que la phase soluble est majoritairement composée de melem. Pour l'analyse des phases restantes, la spectrométrie de masse MALDI-TOF est principalement utilisée. Des pics de masse caractéristiques des oligomères sont observés et, bien que la méthode ne soit pas quantitative, il est suggéré que la longueur de chaîne moyenne est celle d'un trimère linéaire pour la phase obtenue à faible vitesse et d'un dimère pour la haute vitesse.

Les propriétés photocatalytiques pour la production d'hydrogène de ces différentes fractions en présence de platine sous forme H_2PtCl_6 sont mesurées (voir Figure 17). Sous illumination AM 1,5 (spectre solaire de référence à la surface terrestre pour une latitude de $48,2^\circ$), le mélange brut, avant séparation, présente une activité photocatalytique supérieure à celle du melon, synthétisé à 550°C dans les mêmes conditions (rendements de conversion de 0,015% et 0,0051% respectivement). Les deux fractions solides ont une activité supérieure à celle du mélange, tandis que la phase soluble dans le DMSO n'a pas d'activité mesurable. Ceci est attribué à une extraction plus rapide des charges photo-générées pour les oligomères que pour le melon, les hypothèses suivantes étant écartées par les données expérimentales :

- meilleure absorption : le recouvrement du spectre d'absorption du mélange d'oligomères avec le spectre solaire est moindre que pour le melon.
- durée de vie des charges plus longue : les oligomères sont majoritairement amorphes, ce qui limite la durée de vie des charges.
- surface spécifique plus grande : l'activité catalytique ramenée à la surface spécifique est environ deux fois plus élevée pour les oligomères que pour le melon (11 contre $5,3 \mu\text{mol.h}^{-1}.\text{m}^{-2}$)

En complément de ces résultats, des calculs DFT sont aussi menés sur les niveaux d'énergie HOMO-LUMO, du monomère jusqu'au tétramère. Le niveau d'énergie de l'HOMO varie très faiblement quand la longueur de chaîne augmente ($-0,18 \text{ eV}$ entre monomère et tétramère) tandis que la LUMO diminue significativement ($-0,98 \text{ eV}$). Globalement, le gap HOMO-LUMO diminue avec la longueur de chaîne.

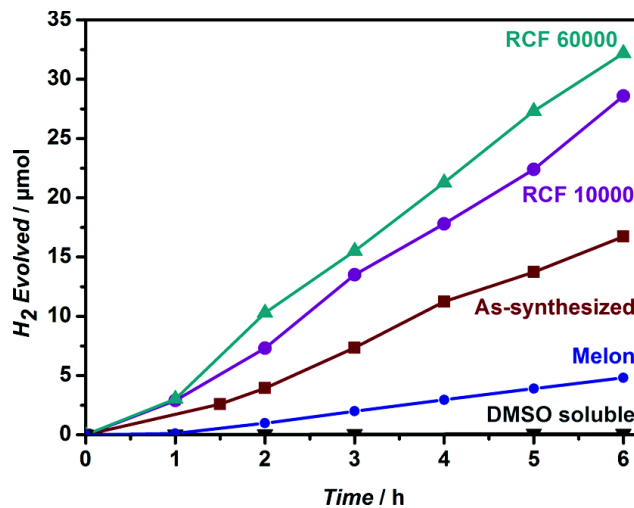


Figure 17 : Activité photocatalytique pour 20mg de produit sous irradiation ($\lambda > 420\text{nm}$) dans le PBS (18 mL, 0.1 M, pH 7) en présence de méthanol (2 mL) et H_2PtCl_6 (5 μL de solution aqueuse à 8 % massique). ^[74]

4 Conclusion

Ce premier chapitre a permis de mettre en perspective notre étude par rapport à la question plus vaste de l'utilisation de l'hydrogène comme vecteur énergétique, et de sa production à partir d'une réaction de dissociation photocatalysée. Le gCN possède toutes les propriétés nécessaires pour remplir ce rôle, au niveau thermodynamique premièrement et aussi grâce à son gap modéré de 2,9 eV, partiellement dans le domaine visible. Cependant, comme nous l'avons vu, le gCN est un matériau dont la structure, et par conséquent le lien structure-propriétés, restent majoritairement inconnus. Cela empêche une bonne compréhension du polymère, et donc une amélioration efficace de ses propriétés. L'approche ascendante choisie, consistant à synthétiser des oligomères d'heptazine soluble de petites tailles afin de servir de modèle pour le gCN prend tout son sens. Nous allons dans le chapitre suivant nous attacher à la synthèse de ces oligomères.

5 Références bibliographiques

- [1] "Hydrogène énergie et les piles à combustibles : feuille de route stratégique," ADEME, Document institutionnel, 2011.
- [2] "Technology Roadmap : Hydrogen and Fuel Cells," International Energy Agency, 2015.
- [3] V. Balzani, A. Credi, and M. Venturi, "Photochemical Conversion of Solar Energy," *ChemSusChem*, vol. 1, no. 1–2, pp. 26–58, Feb. 2008.
- [4] G. Ciamician, "The Photochemistry of the Future," *Science*, vol. 36, no. 926, pp. 385–394, Sep. 1912.
- [5] A. Kudo and Y. Miseki, "Heterogeneous photocatalyst materials for water splitting," *Chem. Soc. Rev.*, vol. 38, no. 1, pp. 253–278, Dec. 2008.
- [6] K. Maeda and K. Domen, "Photocatalytic Water Splitting: Recent Progress and Future Challenges," *J. Phys. Chem. Lett.*, vol. 1, no. 18, pp. 2655–2661, Sep. 2010.
- [7] K. Vinodgopal, D. E. Wynkoop, and P. V. Kamat, "Environmental Photochemistry on Semiconductor Surfaces: Photosensitized Degradation of a Textile Azo Dye, Acid Orange 7, on TiO₂ Particles Using Visible Light," *Environ. Sci. Technol.*, vol. 30, no. 5, pp. 1660–1666, Apr. 1996.
- [8] B. O'Regan and M. Grätzel, "A low-cost, high-efficiency solar cell based on dye-sensitized colloidal TiO₂ films," *Nature*, vol. 353, no. 6346, pp. 737–740, Oct. 1991.
- [9] M. A. Henderson, "A surface science perspective on photocatalysis," *Surf. Sci. Rep.*, vol. 66, no. 6–7, pp. 185–297, Jun. 2011.
- [10] A. L. Linsebigler, G. Lu, and J. T. Yates, "Photocatalysis on TiO₂ Surfaces: Principles, Mechanisms, and Selected Results," *Chem. Rev.*, vol. 95, no. 3, pp. 735–758, May 1995.
- [11] M. Ni, M. K. H. Leung, D. Y. C. Leung, and K. Sumathy, "A review and recent developments in photocatalytic water-splitting using for hydrogen production," *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 11, no. 3, pp. 401–425, Apr. 2007.
- [12] R. Asahi, T. Morikawa, T. Ohwaki, K. Aoki, and Y. Taga, "Visible-Light Photocatalysis in Nitrogen-Doped Titanium Oxides," *Science*, vol. 293, no. 5528, pp. 269–271, Jul. 2001.
- [13] P. Du, K. Knowles, and R. Eisenberg, "A Homogeneous System for the Photogeneration of Hydrogen from Water Based on a Platinum(II) Terpyridyl Acetylide Chromophore and a Molecular Cobalt Catalyst," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 130, no. 38, pp. 12576–12577, Sep. 2008.
- [14] E. D. Cline, S. E. Adamson, and S. Bernhard, "Homogeneous Catalytic System for Photoinduced Hydrogen Production Utilizing Iridium and Rhodium Complexes," *Inorg. Chem.*, vol. 47, no. 22, pp. 10378–10388, Nov. 2008.

- [15] T. Lazarides, T. McCormick, P. Du, G. Luo, B. Lindley, and R. Eisenberg, "Making Hydrogen from Water Using a Homogeneous System Without Noble Metals," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 131, no. 26, pp. 9192–9194, Jul. 2009.
- [16] T. M. McCormick, B. D. Calitree, A. Orchard, N. D. Kraut, F. V. Bright, M. R. Detty, and R. Eisenberg, "Reductive Side of Water Splitting in Artificial Photosynthesis: New Homogeneous Photosystems of Great Activity and Mechanistic Insight," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 132, no. 44, pp. 15480–15483, Nov. 2010.
- [17] S. M. Arachchige, J. R. Brown, E. Chang, A. Jain, D. F. Zigler, K. Rangan, and K. J. Brewer, "Design Considerations for a System for Photocatalytic Hydrogen Production from Water Employing Mixed-Metal Photochemical Molecular Devices for Photoinitiated Electron Collection," *Inorg. Chem.*, vol. 48, no. 5, pp. 1989–2000, Mar. 2009.
- [18] B. Probst, A. Rodenberg, M. Guttentag, P. Hamm, and R. Alberto, "A Highly Stable Rhenium–Cobalt System for Photocatalytic H₂ Production: Unraveling the Performance-Limiting Steps," *Inorg. Chem.*, vol. 49, no. 14, pp. 6453–6460, Jul. 2010.
- [19] X. Wang, K. Maeda, A. Thomas, K. Takanabe, G. Xin, J. M. Carlsson, K. Domen, and M. Antonietti, "A metal-free polymeric photocatalyst for hydrogen production from water under visible light," *Nat Mater*, vol. 8, no. 1, pp. 76–80, Jan. 2009.
- [20] J. Liebig, "Über einige Stickstoff - Verbindungen," *Ann. Pharm.*, vol. 10, no. 1, pp. 1–47, 1834.
- [21] E. C. Franklin, "THE AMMONO CARBONIC ACIDS," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 44, no. 3, pp. 486–509, Mar. 1922.
- [22] L. Pauling and J. H. Sturdivant, "The Structure of Cyameluric Acid, Hydromelonic Acid and Related Substances," *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.*, vol. 23, no. 12, pp. 615–620, Dec. 1937.
- [23] A. Y. LIU and M. L. COHEN, "Prediction of New Low Compressibility Solids," *Science*, vol. 245, no. 4920, pp. 841–842, Aug. 1989.
- [24] D. M. Teter and R. J. Hemley, "Low-Compressibility Carbon Nitrides," *Science*, vol. 271, no. 5245, pp. 53–55, Jan. 1996.
- [25] L. Maya, D. R. Cole, and E. W. Hagaman, "Carbon–Nitrogen Pyrolyzates: Attempted Preparation of Carbon Nitride," *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 74, no. 7, pp. 1686–1688, 1991.
- [26] C. Niu, Y. Z. Lu, and C. M. Lieber, "Experimental Realization of the Covalent Solid Carbon Nitride," *Science*, vol. 261, no. 5119, pp. 334–337, Jul. 1993.
- [27] K. M. Yu, M. L. Cohen, E. E. Haller, W. L. Hansen, A. Y. Liu, and I. C. Wu, "Observation of crystalline C₃N₄," *Phys Rev B*, vol. 49, no. 7, pp. 5034–5037, Feb. 1994.
- [28] D. Marton, K. J. Boyd, A. H. Al-Bayati, S. S. Todorov, and J. W. Rabalais, "Carbon Nitride Deposited Using Energetic Species: A Two-Phase System," *Phys Rev Lett*, vol. 73, no. 1, pp. 118–121, Jul. 1994.
- [29] J. P. Rivière, D. Texier, J. Delafond, M. Jaouen, E. L. Mathé, and J. Chaumont, "Formation of the crystalline β -C₃N₄ phase by dual ion beam sputtering deposition," *Mater. Lett.*, vol. 22, no. 1–2, pp. 115–118, Jan. 1995.
- [30] Z.-M. Ren, Y.-C. Du, Y. Qiu, J.-D. Wu, Z.-F. Ying, X.-X. Xiong, and F.-M. Li, "Carbon nitride films synthesized by combined ion-beam and laser-ablation processing," *Phys Rev B*, vol. 51, no. 8, pp. 5274–5277, Feb. 1995.
- [31] D. C. Nesting and J. V. Badding, "High-Pressure Synthesis of sp²-Bonded Carbon Nitrides," *Chem. Mater.*, vol. 8, no. 7, pp. 1535–1539, Jan. 1996.
- [32] A. Y. Liu and R. M. Wentzcovitch, "Stability of carbon nitride solids," *Phys Rev B*, vol. 50, no. 14, pp. 10362–10365, Oct. 1994.
- [33] J. Ortega and O. F. Sankey, "Relative stability of hexagonal and planar structures of hypothetical β -C₃N₄ solids," *Phys Rev B*, vol. 51, no. 4, pp. 2624–2627, Jan. 1995.
- [34] J. E. Lowther, "Relative stability of some possible phases of graphitic carbon nitride," *Phys Rev B*, vol. 59, no. 18, pp. 11683–11686, May 1999.
- [35] E. Kroke, M. Schwarz, E. Horath-Bordon, P. Kroll, B. Noll, and A. D. Norman, "Tri-s-triazine derivatives. Part I. From trichloro-tri-s-triazine to graphitic C₃N₄ structures," *New J Chem*, vol. 26, no. 5, pp. 508–512, 2002.

- [36] J. Sehnert, K. Baerwinkel, and J. Senker, "Ab Initio Calculation of Solid-State NMR Spectra for Different Triazine and Heptazine Based Structure Proposals of g-C₃N₄," *J. Phys. Chem. B*, vol. 111, no. 36, pp. 10671–10680, Aug. 2007.
- [37] X. Wang, S. Blechert, and M. Antonietti, "Polymeric Graphitic Carbon Nitride for Heterogeneous Photocatalysis," *ACS Catal.*, vol. 2, no. 8, pp. 1596–1606, 2012.
- [38] K. Maeda, X. Wang, Y. Nishihara, D. Lu, M. Antonietti, and K. Domen, "Photocatalytic Activities of Graphitic Carbon Nitride Powder for Water Reduction and Oxidation under Visible Light," *J. Phys. Chem. C*, vol. 113, no. 12, pp. 4940–4947, Mar. 2009.
- [39] H. Ji, F. Chang, X. Hu, W. Qin, and J. Shen, "Photocatalytic degradation of 2,4,6-trichlorophenol over g-C₃N₄ under visible light irradiation," *Chem. Eng. J.*, vol. 218, no. 0, pp. 183–190, Feb. 2013.
- [40] S. C. Yan, Z. S. Li, and Z. G. Zou, "Photodegradation Performance of g-C₃N₄ Fabricated by Directly Heating Melamine," *Langmuir*, vol. 25, no. 17, pp. 10397–10401, Sep. 2009.
- [41] G. Zhang, J. Zhang, M. Zhang, and X. Wang, "Polycondensation of thiourea into carbon nitride semiconductors as visible light photocatalysts," *J Mater Chem*, vol. 22, no. 16, pp. 8083–8091, 2012.
- [42] F. Dong, Z. Wang, Y. Sun, W.-K. Ho, and H. Zhang, "Engineering the nanoarchitecture and texture of polymeric carbon nitride semiconductor for enhanced visible light photocatalytic activity," *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 401, no. 0, pp. 70–79, Jul. 2013.
- [43] A. B. Jorge, D. J. Martin, M. T. S. Dhanoa, A. S. Rahman, N. Makwana, J. Tang, A. Sella, F. Corà, S. Firth, J. A. Darr, and P. F. McMillan, "H₂ and O₂ Evolution from Water Half-Splitting Reactions by Graphitic Carbon Nitride Materials," *J. Phys. Chem. C*, vol. 117, no. 14, pp. 7178–7185, 2013.
- [44] G. Dong, Y. Zhang, Q. Pan, and J. Qiu, "A fantastic graphitic carbon nitride (g-C₃N₄) material: Electronic structure, photocatalytic and photoelectronic properties," *J. Photochem. Photobiol. C Photochem. Rev.*, vol. 20, no. 0, pp. 33–50, Sep. 2014.
- [45] S. Cao, J. Low, J. Yu, and M. Jaroniec, "Polymeric Photocatalysts Based on Graphitic Carbon Nitride," *Adv. Mater.*, vol. 27, no. 13, pp. 2150–2176, 2015.
- [46] A. Thomas, A. Fischer, F. Goettmann, M. Antonietti, J.-O. Muller, R. Schlogl, and J. M. Carlsson, "Graphitic carbon nitride materials: variation of structure and morphology and their use as metal-free catalysts," *J Mater Chem*, vol. 18, no. 41, pp. 4893–4908, 2008.
- [47] B. V. Lotsch, M. Döblinger, J. Sehnert, L. Seyfarth, J. Senker, O. Oeckler, and W. Schnick, "Unmasking Melon by a Complementary Approach Employing Electron Diffraction, Solid-State NMR Spectroscopy, and Theoretical Calculations—Structural Characterization of a Carbon Nitride Polymer," *Chem. – Eur. J.*, vol. 13, no. 17, pp. 4969–4980, 2007.
- [48] B. Jürgens, E. Irran, J. Senker, P. Kroll, H. Müller, and W. Schnick, "Melem (2,5,8-Triamino-tri-s-triazine), an Important Intermediate during Condensation of Melamine Rings to Graphitic Carbon Nitride: Synthesis, Structure Determination by X-ray Powder Diffractometry, Solid-State NMR, and Theoretical Studies," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 125, no. 34, pp. 10288–10300, Aug. 2003.
- [49] T. Tyborski, C. Merschjann, S. Orthmann, F. Yang, M.-C. Lux-Steiner, and T. Schedel-Niedrig, "Crystal structure of polymeric carbon nitride and the determination of its process-temperature-induced modifications," *J. Phys. Condens. Matter*, vol. 25, no. 39, p. 395402, 2013.
- [50] G. Algara-Siller, N. Severin, S. Y. Chong, T. Björkman, R. G. Palgrave, A. Laybourn, M. Antonietti, Y. Z. Khimyak, A. V. Krashennnikov, J. P. Rabe, U. Kaiser, A. I. Cooper, A. Thomas, and M. J. Bojdys, "Triazine-Based Graphitic Carbon Nitride: a Two-Dimensional Semiconductor," *Angew. Chem. Int. Ed.*, vol. 53, no. 29, pp. 7450–7455, 2014.
- [51] H. Dai, X. Gao, E. Liu, Y. Yang, W. Hou, L. Kang, J. Fan, and X. Hu, "Synthesis and characterization of graphitic carbon nitride sub-microspheres using microwave method under mild condition," *Diam. Relat. Mater.*, vol. 38, no. 0, pp. 109–117, Sep. 2013.
- [52] Y. Zhang, A. Thomas, M. Antonietti, and X. Wang, "Activation of Carbon Nitride Solids by Protonation: Morphology Changes, Enhanced Ionic Conductivity, and Photoconduction Experiments," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 131, no. 1, pp. 50–51, Jan. 2009.

- [53] X. Zhang, X. Xie, H. Wang, J. Zhang, B. Pan, and Y. Xie, "Enhanced Photoresponsive Ultrathin Graphitic-Phase C₃N₄ Nanosheets for Bioimaging," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 135, no. 1, pp. 18–21, Dec. 2012.
- [54] L. Kronik and Y. Shapira, "Surface photovoltage phenomena: theory, experiment, and applications," *Surf. Sci. Rep.*, vol. 37, no. 1–5, pp. 1–206, Dec. 1999.
- [55] T. Dittrich, S. Fiechter, and A. Thomas, "Surface photovoltage spectroscopy of carbon nitride powder," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 99, no. 8, p. –, 2011.
- [56] Y. Zhang, Q. Pan, G. Chai, M. Liang, G. Dong, Q. Zhang, and J. Qiu, "Synthesis and luminescence mechanism of multicolor-emitting g-C₃N₄ nanopowders by low temperature thermal condensation of melamine," *Sci Rep*, vol. 3, Jun. 2013.
- [57] C. Merschjann, T. Tyborski, S. Orthmann, F. Yang, K. Schwarzburg, M. Lublow, M.-C. Lux-Steiner, and T. Schedel-Niedrig, "Photophysics of polymeric carbon nitride: An optical quasimonomer," *Phys Rev B*, vol. 87, no. 20, p. 205204, May 2013.
- [58] T. Tyborski, C. Merschjann, S. Orthmann, F. Yang, M.-C. Lux-Steiner, and T. Schedel-Niedrig, "Tunable optical transition in polymeric carbon nitrides synthesized via bulk thermal condensation," *J. Phys. Condens. Matter*, vol. 24, no. 16, p. 162201, 2012.
- [59] C. Butchosa, P. Guiglion, and M. A. Zwijnenburg, "Carbon Nitride Photocatalysts for Water Splitting: A Computational Perspective," *J. Phys. Chem. C*, vol. 118, no. 43, pp. 24833–24842, Oct. 2014.
- [60] J. Zhang, F. Guo, and X. Wang, "An Optimized and General Synthetic Strategy for Fabrication of Polymeric Carbon Nitride Nanoarchitectures," *Adv. Funct. Mater.*, vol. 23, no. 23, pp. 3008–3014, 2013.
- [61] P. Niu, L. Zhang, G. Liu, and H.-M. Cheng, "Graphene-Like Carbon Nitride Nanosheets for Improved Photocatalytic Activities," *Adv. Funct. Mater.*, vol. 22, no. 22, pp. 4763–4770, 2012.
- [62] S. Yang, Y. Gong, J. Zhang, L. Zhan, L. Ma, Z. Fang, R. Vajtai, X. Wang, and P. M. Ajayan, "Exfoliated Graphitic Carbon Nitride Nanosheets as Efficient Catalysts for Hydrogen Evolution Under Visible Light," *Adv. Mater.*, vol. 25, no. 17, pp. 2452–2456, 2013.
- [63] H. Zhao, H. Yu, X. Quan, S. Chen, H. Zhao, and H. Wang, "Atomic single layer graphitic-C₃N₄: fabrication and its high photocatalytic performance under visible light irradiation," *RSC Adv*, vol. 4, no. 2, pp. 624–628, 2014.
- [64] H. Zhao, H. Yu, X. Quan, S. Chen, Y. Zhang, H. Zhao, and H. Wang, "Fabrication of atomic single layer graphitic-C₃N₄ and its high performance of photocatalytic disinfection under visible light irradiation," *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 152–153, no. 0, pp. 46 – 50, 2014.
- [65] G. Liu, P. Niu, C. Sun, S. C. Smith, Z. Chen, G. Q. (Max) Lu, and H.-M. Cheng, "Unique Electronic Structure Induced High Photoreactivity of Sulfur-Doped Graphitic C₃N₄," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 132, no. 33, pp. 11642–11648, 2010.
- [66] S. C. Yan, Z. S. Li, and Z. G. Zou, "Photodegradation of Rhodamine B and Methyl Orange over Boron-Doped g-C₃N₄ under Visible Light Irradiation," *Langmuir*, vol. 26, no. 6, pp. 3894–3901, Mar. 2010.
- [67] Y. Wang, Y. Di, M. Antonietti, H. Li, X. Chen, and X. Wang, "Excellent Visible-Light Photocatalysis of Fluorinated Polymeric Carbon Nitride Solids," *Chem. Mater.*, vol. 22, no. 18, pp. 5119–5121, Sep. 2010.
- [68] G. Zhang, M. Zhang, X. Ye, X. Qiu, S. Lin, and X. Wang, "Iodine Modified Carbon Nitride Semiconductors as Visible Light Photocatalysts for Hydrogen Evolution," *Adv. Mater.*, vol. 26, no. 5, pp. 805–809, 2014.
- [69] X. Wang, X. Chen, A. Thomas, X. Fu, and M. Antonietti, "Metal-Containing Carbon Nitride Compounds: A New Functional Organic–Metal Hybrid Material," *Adv. Mater.*, vol. 21, no. 16, pp. 1609–1612, 2009.
- [70] J. Zhang, X. Chen, K. Takanabe, K. Maeda, K. Domen, J. D. Epping, X. Fu, M. Antonietti, and X. Wang, "Synthesis of a Carbon Nitride Structure for Visible-Light Catalysis by Copolymerization," *Angew. Chem. Int. Ed.*, vol. 49, no. 2, pp. 441–444, 2010.

- [71] Y. Guo, S. Chu, S. Yan, Y. Wang, and Z. Zou, "Developing a polymeric semiconductor photocatalyst with visible light response," *Chem Commun*, vol. 46, no. 39, pp. 7325–7327, 2010.
- [72] Y. Guo, J. Yang, S. Chu, F. Kong, L. Luo, Y. Wang, and Z. Zou, "Theoretical and experimental study on narrowing the band gap of carbon nitride photocatalyst by coupling a wide gap molecule," *Chem. Phys. Lett.*, vol. 550, no. 0, pp. 175–180, Oct. 2012.
- [73] S. Chu, C. Wang, J. Feng, Y. Wang, and Z. Zou, "Melem: A metal-free unit for photocatalytic hydrogen evolution," *Int. J. Hydrog. Energy*, vol. 39, no. 25, pp. 13519–13526, Aug. 2014.
- [74] V. W. Lau, M. B. Mesch, V. Duppel, V. Blum, J. Senker, and B. V. Lotsch, "Low-Molecular-Weight Carbon Nitrides for Solar Hydrogen Evolution," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 137, no. 3, pp. 1064–1072, Jan. 2015.

Chapitre 2 : Synthèse des oligomères

Sommaire

1	INTRODUCTION	31
2	MONOMERES D'HEPTAZINE	32
2.1	S-HEPTAZINE	32
2.2	MELEM.....	33
2.3	ACIDE CYAMELURIQUE	37
2.4	CHLORURE DE CYAMELURYLE.....	39
3	STRATEGIE DE SYNTHESE DES OLIGOMERES	44
3.1	OLIGOMERES DE TRIAZINE.....	44
3.2	STRATEGIE ET ETAPES NECESSAIRES.....	46
4	ÉTUDE EXPERIMENTALE DE LA REACTIVITE DU CHLORURE DE CYAMELURYLE	48
4.1	SOLUBILITE DU CHLORURE DE CYAMELURYLE	48
4.2	SUBSTITUTION PAR DIFFERENTS TYPES D'AMINES	48
5	SYNTHESE DES OLIGOMERES LINEAIRES D'HEPTAZINE	54
5.1	MONOMERES.....	54
5.2	FORMATION DES OLIGOMERES.....	56
6	CONCLUSION ET PERSPECTIVES	61
7	REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES	62
8	MATERIELS ET METHODES.....	65
8.1	GENERALITES	65
8.2	SYNTHESES	65
8.3	PROTOCOLES MESURES DE SELECTIVITE.....	75
8.4	QUANTIFICATION HPLC.....	78

1 Introduction

Rappelons que le but de notre travail est l'étude de petits oligomères d'heptazine afin d'obtenir des modèles structuraux pour le gCN. L'élaboration d'une stratégie de synthèse efficace est nécessaire afin de permettre leur obtention. L'approche choisie est ascendante : elle se base sur une étude la plus complète possible de la réactivité du précurseur servant de « brique de base », pour aller vers la synthèse des cibles visées.

La première partie de ce chapitre porte sur l'étude bibliographique de la chimie du cycle heptazine, en passant en revue sa synthèse, les différents dérivés déjà étudiés ainsi que leurs réactivités. Un intérêt particulier sera porté à un des dérivés les plus réactifs, le chlorure de cyaméluryle, qui a été choisi comme produit de départ pour les synthèses. Dans un second temps, la stratégie de synthèse sera détaillée, et un « cahier des charges » des molécules à synthétiser et des étapes sera établi.

Dans une deuxième partie, les résultats expérimentaux obtenus seront présentés. Cela concernera la réactivité du chlorure de cyaméluryle, et plus particulièrement la recherche des conditions permettant d'obtenir une substitution sélective de ce composé par des amines. Pour cela, plusieurs groupes substituants seront étudiés afin de comparer leurs réactivités. Finalement, les différentes voies de formation des dimères et des trimères linéaires par couplage entre monomères seront présentées puis discutées.

2 Monomères d'heptazine

Plusieurs monomères construits autour du cycle heptazine ont été synthétisés et décrits dans la littérature. Leurs synthèses, ainsi que leurs réactivités respectives vont être résumées.

2.1 s-heptazine

Le premier dérivé d'heptazine pour lequel la structure a été déterminée est la s-heptazine, où le cycle heptazine est substitué par trois atomes d'hydrogène^[1]. Contrairement à tous les autres dérivés présentés par la suite, le produit n'est pas obtenu par traitement thermique de cyanamide, dicyandiamide ou de mélamine. En effet, la synthèse d'un intermédiaire, la 2,4-bis(N'-cyano-N-formamidino)-1,3,5-triazine, à partir de 2,4-diamino-triazine et de méthyl-N-cyanométhanimidate est d'abord nécessaire. Un traitement à 400°C de cet intermédiaire permet d'obtenir la molécule de s-heptazine (Schéma 3).

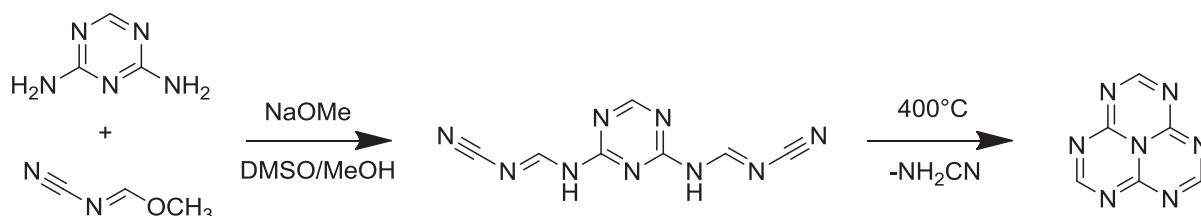


Schéma 3 : schéma de synthèse de la s-heptazine

La réactivité de la s-heptazine a aussi été étudiée en solution, dans différentes conditions avec des réactifs de différentes natures^[2] : des électrophiles (éthynedicarboxylate de diméthyle, avec et sans AlCl_3 ; anhydride maléique, iodure de méthyle, acide trichloroacétique ; acide métachloroperbenzoïque), un nucléophile (H_2O) et des oxydants (acide métachloroperbenzoïque ; Br_2). Seule la réaction nucléophile d'hydrolyse permet d'observer une transformation, mais le produit final n'est pas caractérisé. Les hydrogènes de la s-heptazine sont donc peu réactifs. Il serait intéressant de connaître les pK_a de ces hydrogènes, mais aucun essai de déprotonation n'a été rapporté. La bonne qualité de la structure mesurée par diffraction des rayons X ($R=0,046$) permet l'analyse de la longueur de la liaison C-H. Celle-ci est de 1,00 Å en moyenne, ce qui est inférieur aux valeurs typiques observées pour un hydrogène relié à un cycle aromatique (1,08 Å). Cela signifie que l'hydrogène est fortement lié au cycle heptazine, et explique sa faible réactivité.

2.2 Melem

2.2.1 Synthèse

Le melem (ou tri-amino-tri-s-triazine) est un des produits obtenus lors de la synthèse du gCN par traitement thermique d'un précurseur azoté. Il peut être obtenu avec une pureté correcte lors du traitement thermique des précurseurs azotés « classiques » (cf. chapitre 1) en limitant la température à 400°C.

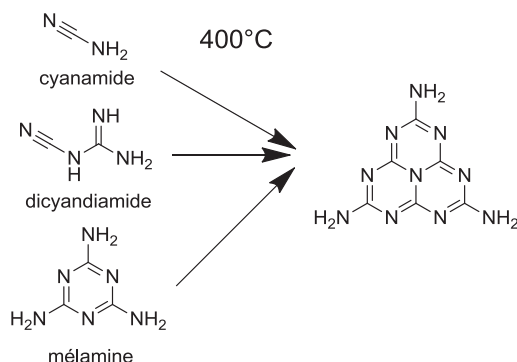


Schéma 4 : exemples de voies de synthèse de melem à partir de différents précurseurs

La mélamine est un intermédiaire de la condensation de ces précurseurs vers le melem^{[3], [4]}. Lotsch a aussi montré ce passage par la mélamine pour les précurseurs présentés en Schéma 5^[5]. Il est alors nécessaire de déterminer le mécanisme permettant de passer de la mélamine au melem.

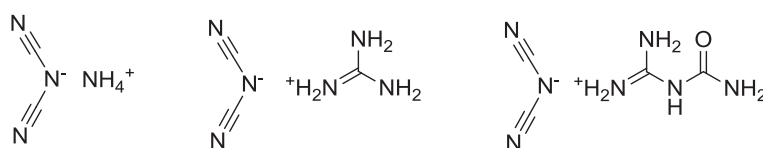


Schéma 5 : sels de cyanamide, précurseurs du melem^[5]

Le Schéma 6 présente les deux voies qui ont été envisagées dans la littérature : soit la mélamine se transforme directement en melem (route A), soit deux mélamines se condensent pour former un dimère, le melam, qui se condense ensuite en melem (route B). Ces deux voies de synthèse méritent d'être analysées.

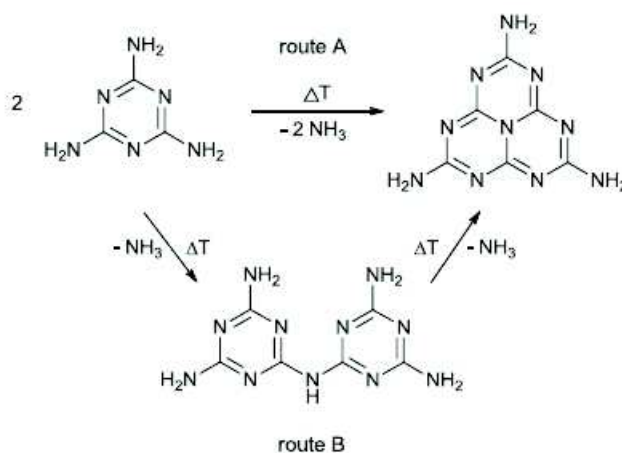


Schéma 6 : chemins de réaction de la mélamine au melem^[6]

Route A

Plusieurs mécanismes ont été proposés afin d'expliquer le passage de la mélamine au melem. Le premier, proposé par May^[7] et représenté Schéma 7, suggère que certaines molécules de mélamine se décomposent en trois molécules de cyanamide vers 300°C, suivi d'une condensation de ces molécules sur la mélamine, ce qui après élimination de deux molécules d'ammoniac donne le melem.

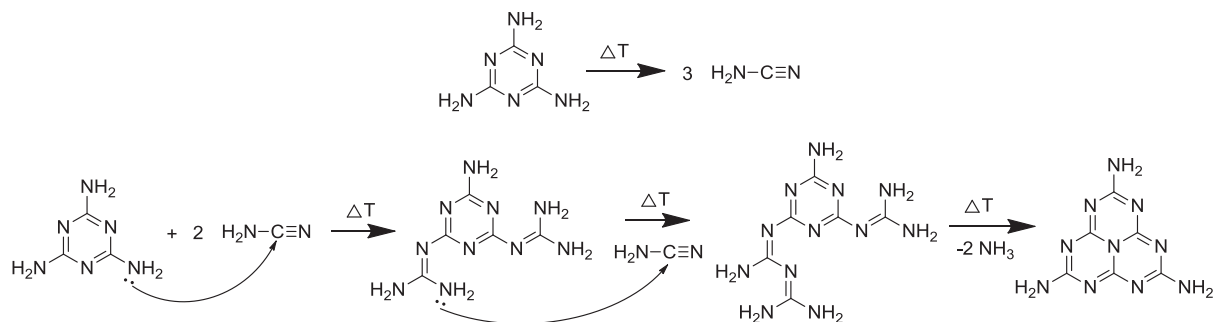


Schéma 7 : mécanisme de formation du melem à partir de la mélamine proposé par May^[7]

Une alternative assez proche a été proposée^[6] (Schéma 8), en s'inspirant du mécanisme de synthèse de la s-heptazine^[2] (cycle heptazine substitué par trois atomes d'hydrogène). Ce mécanisme suggère la décomposition de la mélamine en dicyandiamide et en cyanamide qui vont ensuite venir réagir sur la mélamine.

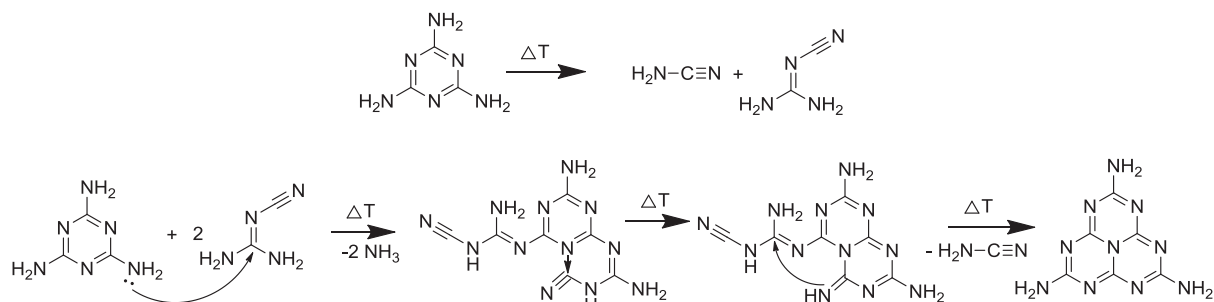


Schéma 8 : mécanisme de formation du melem à partir de la mélamine inspiré par Hosmane^{[2], [6]}

Néanmoins ces deux mécanismes restent hypothétiques, aucun intermédiaire réactionnel correspondant n'ayant été isolé. De plus, l'étape initiale nécessite la décomposition de la mélamine par traitement thermique en des molécules qui se sont elles-mêmes condensées en mélamine auparavant. Pour cela, May s'appuie sur le fait qu'en vaporisant de la mélamine à 360°C puis en chauffant cette vapeur à 650°C, du cyanamide pur est obtenu^[7]. Cela montre que la réaction est équilibrée, mais afin d'évaluer la pertinence de cet argument, il faut considérer les enthalpies libres ΔG_r de réaction :

$$\Delta G_r(T) = \Delta H_r(T) - T \cdot \Delta S_r(T)$$

avec ΔH_r l'enthalpie de réaction, T la température et ΔS_r l'entropie de réaction

La constante d'équilibre K de la réaction correspondante est donnée par :

$$K(T) = e^{-\frac{\Delta G_r(T)}{RT}}$$

Le sens de la réaction dépend donc du signe de ΔG_r : si elle est négative, la réaction se fait dans le sens réactifs \rightarrow produits, et dans le sens inverse si elle est positive. Le terme d'entropie $-T\Delta S_r$ de la réaction de condensation du cyanamide en mélamine est positif, car la condensation de trois molécules en une diminue le désordre du système ($\Delta S_r < 0$). A partir d'une certaine température, ΔG_r change donc de signe. Cela explique la dissociation de la mélamine observée à 650°C. Mais aucune preuve n'est apportée qu'à 400°C, le terme d'entropie soit assez élevé pour obtenir des quantités non négligeables de cyanamide pour que celui-ci réagisse avec la mélamine.

Pour pallier ce problème, il serait nécessaire de connaître les termes $\Delta H_r(T)$ et $\Delta S_r(T)$. Les estimations des enthalpies et d'entropies de formation de la mélamine et du dicyandiamide ont été réalisées à 25°C^[8]. Cependant, une extrapolation à 400°C à partir de ces données avec une approximation d'Ellingham (ΔH_r et ΔS_r constantes avec la température) n'est pas envisageable, l'écart en température étant élevé, et des changements de phases se produisant. Il est donc impossible de trancher avec certitude sur la faisabilité thermodynamique des mécanismes proposés.

Par ailleurs, aucun mécanisme n'a été proposé pour la route A qui n'implique que la mélamine. Il est possible de proposer un mécanisme mettant en jeu la substitution d'un groupe amino d'une mélamine par le doublet non liant d'un azote du cycle triazine d'une autre mélamine (voir Schéma 9). Cela passerait par la formation d'une liaison directe entre les triazines, suivi d'une ouverture d'un des cycles pour obtenir le produit final. Ce mécanisme ne s'appuie sur aucune données expérimentales, mais sa crédibilité pourrait être vérifiée par des calculs DFT.

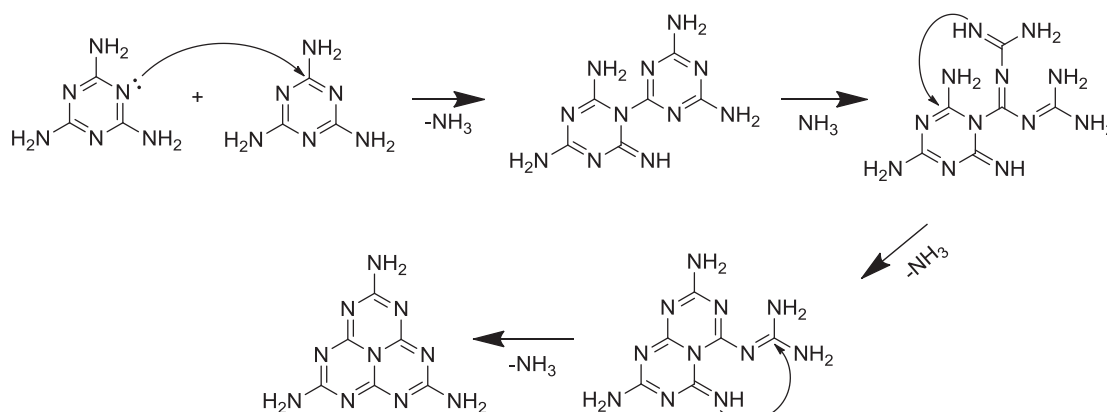


Schéma 9 : proposition d'intermédiaires réactionnels menant à la formation du melam à partir de mélamine

Route B

La formation de melam lors du traitement thermique de la mélamine a été supposée depuis longtemps^[7], mais ce n'est que récemment qu'il a pu être obtenu^{[5], [9]}. Il n'est isolé que pour des conditions bien précises de températures, de temps et de pression. En effet, des cristaux sont récupérés à la surface du produit brut au bout de deux jours à 340-360°C dans un creuset non scellé. De plus, le melam n'apparaît pas sur les diagrammes de diffraction de rayons X de poudre réalisés *in situ* lors du traitement thermique, ce qui montre qu'il n'est présent qu'à l'état de traces. Le melam est donc lors de la condensation de la mélamine soit un sous-produit de la réaction de condensation, soit un intermédiaire réactionnel de faible durée de vie se condensant rapidement en melem, via l'élimination d'une molécule d'ammoniac. Cependant, aucun mécanisme n'a encore été proposé permettant de rendre compte de cette condensation. En réalité, le passage de la mélamine au melam relève probablement de plusieurs des mécanismes proposés. En effet, la température élevée à laquelle s'opère la condensation donne accès à un grand nombre de possibilités.

2.2.2 Structure et propriétés

La structure du melem a été élucidée par diffraction des rayons X tout d'abord de poudre^[10], puis de monocristaux^[11]. Au niveau moléculaire, le cycle C_6N_7 du melem est plan, avec un écart-type de la distance des atomes au plan moyen de 0,009 Å. Tous les atomes C et N du cycle sont donc hybridés sp^2 . Deux types de liaison C-N sont présents dans la structure. La liaison entre les carbones et l'azote central est de 1,40 Å, longueur intermédiaire entre des liaisons C-N simple et double. Les autres liaisons C-N mesurent 1,32-1,36 Å, ce qui traduit le caractère de liaison double, et correspond à celles observées pour la mélamine^[12] (1,33-1,36 Å). Les azotes périphériques sont aussi situés dans le plan de l'heptazine (écart-type de la distance au plan de l'heptazine nul et leur environnement est plan indiquant une hybridation sp^2). Les NH_2 ne sont pas parfaitement coplanaires avec le cycle heptazine, les angles dièdres H-N-C-N étant de 7° en moyenne.

Dans le cristal, le melem se présente sous la forme d'empilement en escalier de molécules parallèles, dont les cycles triazine sont superposés deux à deux, avec une distance de 3,27 Å, ce qui révèle la présence d'interactions π - π . Cette distance est comparable à celles observées pour la mélamine (3,2-3,4 Å) et le graphite. Des liaisons hydrogènes sont aussi à l'origine de la cohésion de la structure, chaque melem étant relié à trois voisins par deux liaisons (Schéma 10).

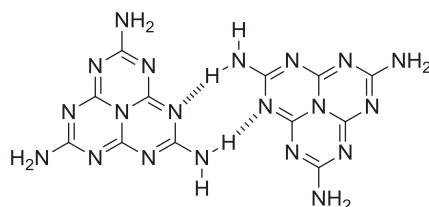


Schéma 10 : liaisons hydrogène observées dans la structure cristalline du melem^[11]

Le melem possède une solubilité quasi-nulle dans la plupart des solvants organiques, à l'exception du DMSO dans lequel il se dissout partiellement, grâce à un réarrangement avec l'eau résiduelle du solvant sous forme d'hydrate de melem^[13].

2.2.3 Réactivité

Le melem est un composé relativement inerte et, contrairement à la mélamine, sa réactivité a très peu été étudiée. Seules quelques réactions ont été documentées et sont résumées Schéma 11. Il a été montré dès 1850 que le traitement du melem (ou du melon) par la potasse aqueuse mène à la formation d'un sel, le cyamélurate de potassium^[14]. Cette voie réactionnelle simple reste encore la plus utilisée pour l'obtention du cyamélurate de potassium^{[15], [16]}. De la même façon, il est aussi possible de préparer le cyamélurate de sodium par traitement avec de la soude aqueuse^[17]. Ces sels peuvent réagir avec un acide fort afin de donner l'acide cyamélurique par protonation, ce que nous détaillerons par la suite.

La réaction du melem avec un chlorure d'acyle double (chlorure d'ortho-phthaloyl) à reflux dans le 1,2-dichlorobenzène, mène à la formation d'un dérivé imide^[18]. Cette réaction a un rendement assez faible, mais si elle est menée à reflux avec d'autres solvants (décane, nitrométhane) ou en phase solide, le produit n'est pas obtenu. De même, si l'anhydride phthalique est utilisé, le produit désiré n'est pas obtenu ni en solution ni en phase solide. Cela peut s'expliquer par une nucléophilie trop faible des groupements amino du melem pour les carbones des carbonyles.

Le pentachlorure de phosphore peut réagir avec le melem par une réaction de Kirsanov pour donner un dérivé de type halogénure de phosphore^[19], avec un bon rendement. La réaction se déroule à reflux dans le 1,2-dichlorobenzène. Le chlore peut ensuite être substitué à 0°C par le phénol pour obtenir l'iminophosphorane correspondante, avec un rendement élevé.

La synthèse 2,5,8-trihydrazino-s-heptazine a été décrite pour la première fois en 1965 dans un brevet^[20], par la réaction du melem avec l'hydrazine en autoclave à des températures entre 130°C et 200°C. Le produit n'ayant pas été caractérisé, la synthèse a été reprise par Saplinova *et al.* dans des conditions similaires^[21]. Des cristaux d'un sel tri-protoné par HCl de cette molécule ont été obtenus, et la structure réalisée par diffraction des rayons X permet d'observer la protonation de ces molécules sur l'azote terminal de l'hydrazine.

Pour résumer, il apparaît clairement que la réactivité du melem reste faible, probablement du fait de la délocalisation du doublet non liant de l'azote NH₂ sur le cycle heptazine. De plus, la faible solubilité du melem limite la gamme de réactions accessibles. Aucune réaction n'a ainsi encore été décrite permettant l'accès à des heptazines substituées par des amines primaires ou secondaires, ce qui est le but de notre étude.

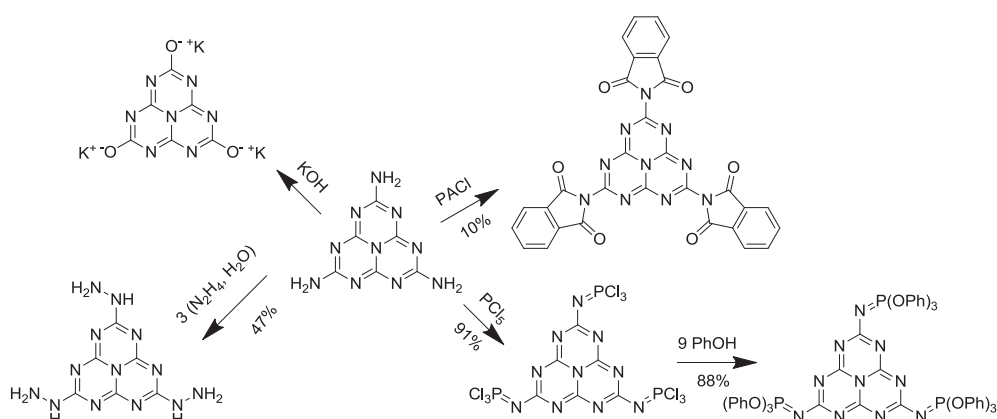


Schéma 11: réaction du melem avec l'hydrazine^{[20], [21]}, le chlorure de phthaloyl^[18], le pentachlorure de phosphore puis le phénol^[19] et la potasse aqueuse

2.3 Acide cyamélurique

Une autre molécule d'intérêt est l'acide cyamélurique obtenu par le traitement par un acide fort du cyamélurate de potassium (Schéma 12). Cette synthèse a été décrite de longue date par Liebig^{[22], [23]}, et reste encore le moyen le plus simple d'obtenir cette molécule.

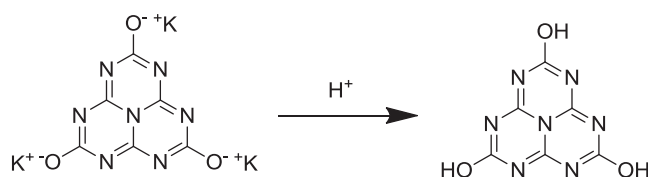


Schéma 12 : synthèse de l'acide cyamélurique par traitement acide du cyamélurate de potassium

L'acidité de l'acide cyamélurique a été étudiée pour la première fois en 1939 par Redemann et Lucas, qui ont réalisé le titrage du cyamélurate de potassium par HCl^[24]. Les trois pKa ainsi obtenus sont de 3,0, 6,2 et 9,0. Ces valeurs ont par la suite été confirmées par un dosage réalisé par suivi spectrophotométrique^[16]. Il est intéressant de comparer ces valeurs à celles de l'acide cyanurique^[25] (cycle triazine substitué par trois groupements hydroxy), qui sont de 6,9, 11,4 et 13,5. L'écart important entre ces deux analogues montre que les charges négatives des oxygènes déprotonés sont plus facilement délocalisées sur l'heptazine que sur la triazine.

Plus précisément, l'acide cyamélurique possède 17 formes tautomères^[16]. La question est de savoir laquelle est la plus stable, principalement entre les deux formes présentées Schéma 13. Des calculs DFT ont tout d'abord montré que dans le vide et en phase gaz, la forme la plus stable était la forme oxo, avec les hydrogènes localisés sur le cycle heptazine^[26]. La différence calculée dans ce cas est de 80 kJ.mol⁻¹ entre la forme oxo et la forme hydroxo. Par ailleurs, la structure de l'acide cyamélurique a été déterminée par diffraction des rayons X sous forme d'adduits dans le DMSO^[15], dans l'eau^[27] et avec un ammonium^[28]. Celles-ci montrent, là-aussi, la présence de la forme oxo, avec les hydrogènes portés par les azotes formant des liaisons avec le solvant. Enfin, des analyses de diffraction de rayons X de poudre et de RMN ¹H, ¹³C et ¹⁵N ont permis de montrer qu'en phase solide, les protons sont localisés sur le cycle heptazine. Tous les éléments actuels laissent donc à penser que la forme oxo est la plus stable.

Cependant, la plupart des dérivés de l'acide cyamélurique sont issus de la forme hydroxo. Ceci peut s'expliquer par une faible réactivité des amines situées sur le cœur, et explique que les réactions de l'acide cyamélurique rapportées dans la littérature nécessitent un apport de chaleur^{[16], [17], [29]}

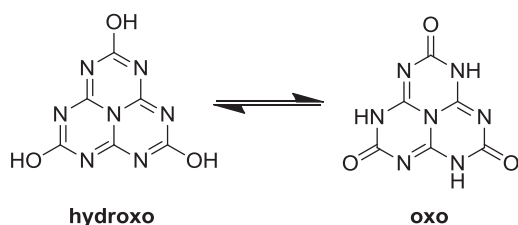


Schéma 13 : formes tautomères de l'acide cyamélurique

2.4 Chlorure de cyaméluryle

Les faibles réactivités du melem et de l'acide cyamélurique par rapport aux substitutions nucléophiles et électrophiles classiques n'en font pas des précurseurs de synthèse intéressants. Aussi, des groupements fonctionnels plus réactifs comme des halogénures (chlorure de cyaméluryle, Schéma 14) sont nécessaires pour développer la chimie des heptazines.

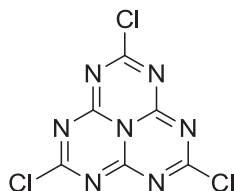


Schéma 14 : chlorure de cyaméluryle

2.4.1 Synthèse, structure et propriétés

La première synthèse de chlorure de cyaméluryle a été réalisée en 1940 par Redemann et Lucas^[29], par traitement du cyamélurate de potassium ou de l'acide cyamélurique par PCl_5 . La structure du chlorure de cyaméluryle a été étudiée par diffraction de rayons X^[30]. La molécule est plane comme l'heptazine^[1] ou le melem^[10], avec un écart-type de la distance des atomes au plan moyen de la molécule de 0,042 Å. Par ailleurs la présence du chlore n'induit pas une distorsion importante du cœur heptazine dans le plan (angle N-C-Cl de 114,9° contre 115,0° pour l'angle N-C-NH₂ du melem). La longueur de la liaison C-Cl est de 1,72 Å, plus longue que pour la liaison C-NH₂ du melem (1,32 Å), mais cette valeur est classique pour un chlore aromatique (1,73 Å pour le chlorobenzène^[31]). Le fort pouvoir électroattracteur du cœur heptazine confère au chlorure de cyaméluryle une réactivité proche de celle d'un chlorure d'acide, ce qui rend la substitution des chlores beaucoup plus aisée. Les différentes possibilités de substitution vont maintenant être passées en revue.

2.4.2 Réactivité du chlorure de cyaméluryle avec les amines

Une des substitutions les plus aisées à effectuer est celle par des amines primaires ou secondaires, par analogie avec la formation d'amide à partir d'un chlorure d'acide. Le Tableau 2 donne l'ensemble des dérivés d'amines synthétisés à partir du chlorure de cyaméluryle décrits dans la littérature. On remarque que deux tiers des monomères ne sont que très peu caractérisés, les synthèses ayant été réalisées dans les années 1960. Ce n'est qu'en 2004 que d'autres dérivés ont été synthétisés et caractérisés, notamment grâce aux structures cristallines obtenues par diffraction des rayons X. Comme pour le melem, ces structures montrent une coplanéité des cycles heptazines avec les azotes des amines périphériques, et un environnement plan autour de ces azotes, indiquant une hybridation sp^2 de ces derniers. La longueur de la liaison entre les azotes périphériques et les carbones du cœur heptazine varie peu selon la nature de l'amine : dans le cas d'une chaîne aryle^[32] elle est de 1,36 Å, pour une chaîne alkyle^[32] de 1,34 Å et pour un hydrogène^[10] de 1,32 Å. Les réactions sont réalisées pour la plupart en solution, avec comme solvant soit le toluène^[33], le xylène^{[32], [33]} ou le THF^{[32], [34]}. Les réactions sont réalisées entre la température ambiante et 186°C (reflux du décaline). Seule la synthèse de **L9** a été conduite sans solvant, en portant le mélange chlorure de cyaméluryle/diéthylamine à 100°C en vase clos, mais le rendement final est faible (15%) comparé à celui de la même synthèse en solution (86%)^[32].

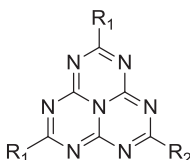


Schéma 15 : terminologie utilisée dans le Tableau 2

	nom	R ₁	R ₂	Caractérisations	Auteurs
Symétrique	L1	NPh ₂		IR, analyse élémentaire	Schroeder et Kober ^[33]
				structure DRX	Schwarzer et Kroke ^[32]
	L2	N(n-C ₇ H ₁₅) ₂		IR, analyse élémentaire	Schroeder et Kober ^[33]
	L3	N(n-C ₄ H ₉) ₂			
	L4	N(o-C ₅ H ₄ N)			
	L5	NBn ₂			
	L6	N(C ₆ H ₁₁) ₂			
	L7	N(Ph)(CH ₃)			
	L8	NHC ₆ H ₅			
	L9	NEt ₂		structure DRX, UVvis, émission, RMN	Traber et al. ^[35]
Dissymétrique	L10	N(n-C ₇ H ₁₅) ₂	NPh ₂	IR, analyse élémentaire	Schroeder et Kober ^[33]
	L11	NPh ₂	N(n-C ₇ H ₁₅) ₂		
	L12	N(o-C ₅ H ₄ N)	Cl		
	L13	NPh ₂	Cl	structure DRX, IR, RMN, ATG	Schwarzer et Kroke ^[34]
	L14	NEt ₂	NPh ₂	structure DRX, UVvis, RMN en température	Schwarzer et Kroke ^[32]
	L15	NPh ₂	NEt ₂	structure DRX, RMN en température	Schwarzer et Kroke ^[32]

Tableau 2 : dérivés d'amines synthétisés à partir du chlorure de cyaméluryle décrits dans la littérature (DRX : Diffraction Rayons X)

Deux familles de monomères peuvent être distinguées : les monomères symétriques, substitués par trois fois le même groupement, et les dissymétriques substitués par deux amines différentes. Il faut noter qu'aucune heptazine substituée par trois groupements différents n'a encore été décrite dans la littérature.

Substitution par trois groupements identiques

La substitution des trois chlores par la même amine est aisée dans le cas des amines aliphatiques. Par exemple, la synthèse du monomère portant trois substituants diéthylamine peut être réalisée simplement en phase liquide, par l'ajout d'un large excès de l'amine secondaire à température ambiante^[32].

Pour les amines aromatiques, il a été montré que l'obtention du dérivé substitué par trois diphénylamines était complexe, la troisième substitution ne se réalisant pas à température ambiante^[34]. Le problème est solutionné^[32] en portant le mélange réactionnel à reflux dans le p-xylène, soit 138°C. Cependant le rendement obtenu est très faible (non calculé), suggérant qu'une température plus élevée serait nécessaire à l'amélioration de la substitution. Ce comportement est probablement dû à la plus faible réactivité du dernier chlore à substituer, à laquelle s'ajoute la faible nucléophilie de ces amines, le doublet de l'azote étant délocalisé sur le système conjugué.

Substitution par deux groupements différents

L'obtention d'une substitution d'un seul chlore du chlorure de cyaméluryle par une amine aliphatique est difficile, étant donné que les deux premiers chlores ont une réactivité relativement comparable^[34]. Des monomères dissymétriques portant deux groupes de substituants différents ont été synthétisés. Toutefois chacune des synthèses commence par une mono ou di-substitution des chlores du chlorure par une amine aromatique, choisie pour sa réactivité plus faible qu'une amine aliphatique. Par exemple, une étude récente a porté sur la synthèse de monomères substitués sélectivement **L14** et **L15**^[32]. Les synthèses sont réalisées en solution, la diphénylamine est d'abord ajoutée en 2 ou 4 équivalents (pour la mono et la di-substitutions respectivement), puis de la diéthylamine en large excès. Cependant les rendements après séparation par chromatographie sur silice de ces synthèses sont limités respectivement à 37% et 33% pour la mono et la di-substitution du chlorure par la diphénylamine. Aucune synthèse sélective avec une mono ou une di-substitution du chlorure de cyaméluryle par une amine aliphatique n'a encore été rapportée.

2.4.3 Réactivité avec d'autres types de composés

Toujours par analogie avec le chlorure d'acide, le chlorure de cyaméluryle sert aussi de molécule de départ pour d'autres substitutions.

Substitution par des azotures

Il est possible de synthétiser une molécule d'heptazine substituée par trois azotures. Cette réaction quantitative représentée Schéma 16 passe par la substitution des chlores, en solubilisant le chlorure de cyaméluryle dans l'azoture de triméthylsilyl^[36]. Il est à noter qu'une autre voie de synthèse a été proposée pour cet azoture^[21], à partir du dérivé hydrazine traité par HNO_2 . Ce composé a été cristallisé et caractérisé. Sa structure montre une coplanéité des trois azotes de l'azoture avec le cycle heptazine, et une longueur de la liaison entre les azotes et les carbones du cœur de 1,40 Å, soit une valeur plus élevée que pour les amines décrites précédemment.

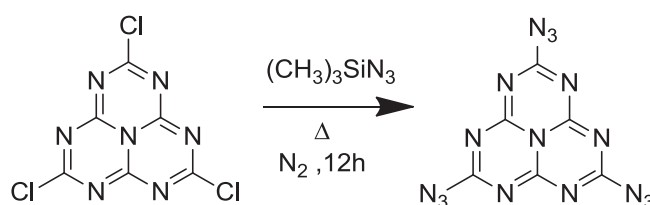


Schéma 16 : synthèse du dérivé azoture^[36]

Les azotures présentent une réactivité importante^[37], à la fois avec des composés électrophiles sur le premier azote et nucléophile sur celui situé en bout de chaîne. Ainsi, le dérivé azoture a été utilisé pour la synthèse d'un dérivé iminophosphorane^[21], comme représenté en Schéma 17.

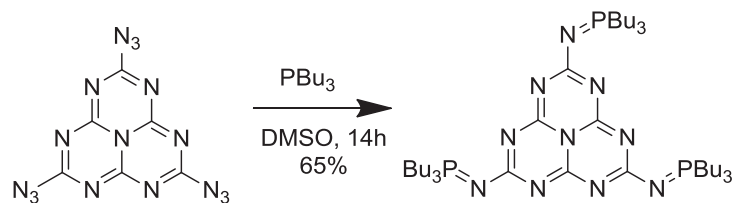
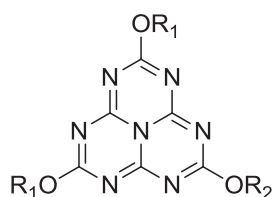


Schéma 17 : synthèse du dérivé iminophosphorane à partir de l'azoture^[21]

Néanmoins ce dérivé, comme pour beaucoup d'azotures, présente des soucis de stabilité. Ainsi, il se dégrade rapidement à 185°C, et présente un caractère explosif^[36]. Ceci rend difficile son utilisation, le chlorure de cyaméluryle est donc préféré pour les réactions de substitutions. Les azotures sont des composés réactifs, et il est à noter que leur alkylation est possible pour obtenir un dérivé d'amine^{[38]–[40]}, ce qui sera le but des synthèses présentées dans ce chapitre. Mais ceci n'a pas encore été rapporté pour les heptazines, et cela nécessite l'utilisation de réactifs plus complexes comme les organoboranes, et est limité à l'obtention d'amines secondaires. Cette approche ne sera donc pas utilisée pour la synthèse des oligomères.

Substitution par les alcools

Il est possible de réaliser la substitution du chlorure de cyaméluryle par des alcools. Schroeder et Kober^[33] ont ainsi synthétisé neuf dérivés différents, dont un à partir de deux alcools différents. Les composés utilisés sont décrits Tableau 3. Pour les dérivés alkyles et fluorés, un équivalent de chlorure est solubilisé dans une solution d'alcoolate de sodium préparée par ajout de trois équivalents de sodium dans l'alcool correspondant. Pour les dérivés du phénol, un équivalent de chlorure est solubilisé dans l'alcool correspondant, et le mélange réactionnel est porté à 120°C puis 150°C, sans ajout de base.

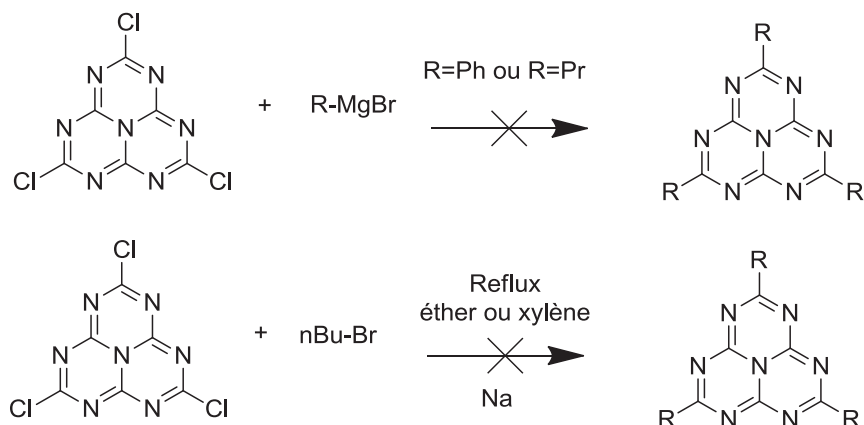


R ₁	R ₂
C ₂ H ₅	H
C ₂ H ₅	
C ₄ H ₉	
CH ₂ CF ₃	
CH ₂ CF ₂ CF ₃	
CH ₂ CF ₂ CF ₂ CF ₃	
C ₆ H ₅	
C ₆ H ₃ -3,5(CH ₃) ₂	
C ₆ H ₃ -2,6(CH ₃) ₂	

Tableau 3 : dérivés synthétisés à partir du chlorure de cyaméluryle et d'alcools décrits par Schroeder et Kober^[33]

Substitution par des molécules hydrocarbonées (alkyles/aryles)

La synthèse de dérivés alkyles ou ayles de l'heptazine est aussi envisageable. Les premiers essais rapportés de ce type de synthèse sont de Schroeder et Kober^[33]. Le couplage par des réactifs de Grignard, ainsi que par une réaction de Wurtz-Fittig avec un bromoalcane, n'ont pas donné les dérivés attendus (voir Schéma 18). Le comportement du chlorure de cyaméluryle est donc, dans ce cas, différent de celui des chlorures d'acide, qui peuvent réagir avec des réactifs de Grignard par substitution nucléophile^[41]. Ceci s'explique peut-être par un mécanisme de type addition-élimination, nécessitant le passage par un intermédiaire chargé, non stable dans le cas de l'heptazine.

Schéma 18 : essais d'alkylation^[33] par substitution d'un organomagnésien (haut) et par une réaction de Wurtz-Fittig (bas)

Il est cependant possible de former une liaison carbone-carbone à partir du chlorure de cyaméluryle par une acylation de Friedel-Crafts, en utilisant AlCl_3 . De nouveau, cette réaction a été décrite pour la première fois par Schroeder et Kober^[33], qui ont réalisé des substitutions par le benzène et ses dérivés alkylés, représentés Tableau 4. Un seul produit est obtenu lors de l'utilisation de molécules symétriques comme le benzène, le mésitylène ou le durène, mais des mélanges d'isomères sont présents lors la substitution par des molécules possédant des hydrogènes non équivalents sur le cycle, comme le toluène. Ke et al.^[42] ont isolé le produit de para-substitution par le toluène, et ont montré que le groupement méthyle de chaque toluène pouvait ensuite être oxydé en acide carboxylique par le trioxyde de chrome en présence d'acide sulfurique. Li et al. ont ensuite présenté la synthèse d'un dérivé substitué par la 4-(tert-butyl)-N-(4-(tert-butyl)phényl)-N-phénylaniline (TPA), dans le but d'étudier ses qualités de diode organique électroluminescente^[43]. La création de ce système donneur-accepteur permet un décalage vers le rouge de l'absorption et de l'émission (maximum respectifs à 480 nm et 560 nm), et le rendement quantique de fluorescence atteint 95% dans le toluène dégazé. Cette méthode est néanmoins réservée à l'alkylation par des composés aromatiques, et possède des rendements parfois faibles.

	Substituant	Conditions	Rendement	Substituant	Conditions	Rendement
		benzène 60°C	74% ^[33]		toluène 60°C	50% ^[42]
		durène 60°C	68% ^[33]		TPA T_{amb}	12% ^[43]
		mésitylène 60°C	63% ^[33]			

Tableau 4 : acylation de Friedel-Crafts sur le chlorure de cyaméluryle, réalisés en présence de AlCl_3

2.4.4 Mise en œuvre du chlorure de cyaméluryle comme précurseur dans la synthèse de matériaux bidimensionnels

La synthèse de polymères formés par la réaction entre le chlorure de cyaméluryle et des diamines aromatiques, la p-phénylènediamine et la benzidine, a aussi été rapportée^[44]. La réaction est conduite à froid (-10°C) et en solution dans le THF, et mène à la formation d'un précipité insoluble. La structure proposée par les auteurs est présentée sur le Schéma 19. Les spectres RMN ¹⁵N permettent de mettre en évidence la présence d'azote pontant NH (132 ppm), mais le pic correspondant aux azotes tertiaires n'est pas isolé avec certitude. De plus, d'après les données de la littérature et notre expérience, il semble peu probable qu'une heptazine déjà substituée par une diamine viennent substituer un chlore d'un monomère pour former un dimère (cercle rouge sur le Schéma 19), surtout à la faible température de synthèse. La structure est probablement linéaire, voire branchée au niveau de certaines heptazines.

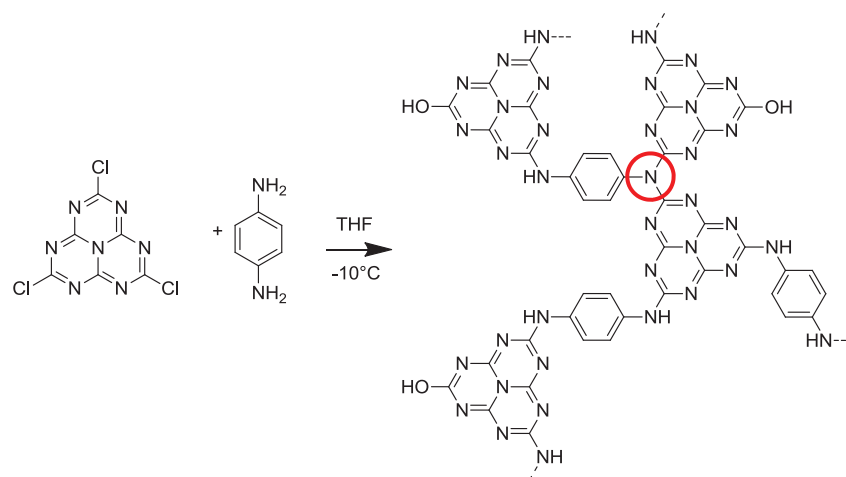


Schéma 19 : synthèse de polymères mixtes d'heptazine et de p-phénylènediamine et structure proposée^[44]

3 Stratégie de synthèse des oligomères

Après avoir passé en revue la bibliographie concernant les différentes synthèses réalisables autour du cycle heptazine, on s'intéresse désormais aux résultats concernant la formation d'oligomères. Afin d'obtenir des oligomères solubles et d'être au plus proche de la structure du gCN, le choix des substituants se porte sur les amines. Ce type de synthèse n'ayant encore jamais été réalisée, il est possible de s'inspirer de ce qui a été réalisé pour la triazine.

3.1 Oligomères de triazine

Une étude importante a été menée par Kober dans les années 1960, sur la synthèse d'oligomères linéaires substitués de triazine^[45]. Les techniques de l'époque étant limitées, la vérification de la structure obtenue n'est réalisée que par analyse élémentaire, et aucune caractérisation physico-chimique d'intérêt n'est réalisée (seulement le point de fusion, la température d'ébullition et l'indice de réfraction). Cette étude fournit néanmoins d'importantes informations sur la faisabilité de la méthode de couplage et de ses limitations.

Le schéma de synthèse général des dimères est représenté Schéma 20. La voie choisie est celle de la substitution d'une triazine mono-chlorée par une triazine substituée par une amine primaire. La réaction a lieu entre 300 et 350°C, sous flux d'azote sec. Au total dix-huit synthèses de dimères sont réalisées avec des combinaisons de différents groupements R_{1-6} : l'hydrogène, des chaînes alkyles (n-propyle, n-butyle et n-heptyle) et aryles (phényle, benzyle, 4-méthylphényle et 2,4-diméthylphényle). Quant au groupement R_7 de l'azote pontant, différents groupes sont aussi testés : l'hydrogène, des chaînes alkyles (éthyle et n-propyle) et aryles (phényle et 2,6-diéthylphényle). Les rendements de couplage sont en moyenne de 72%.

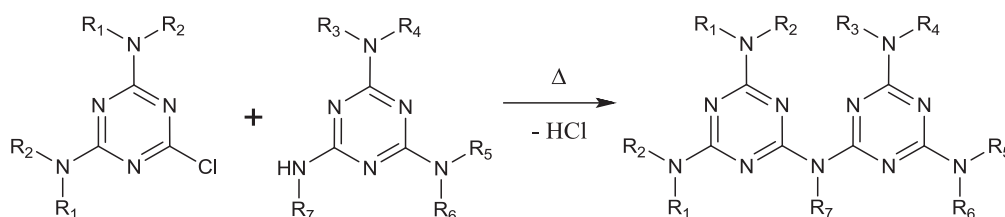
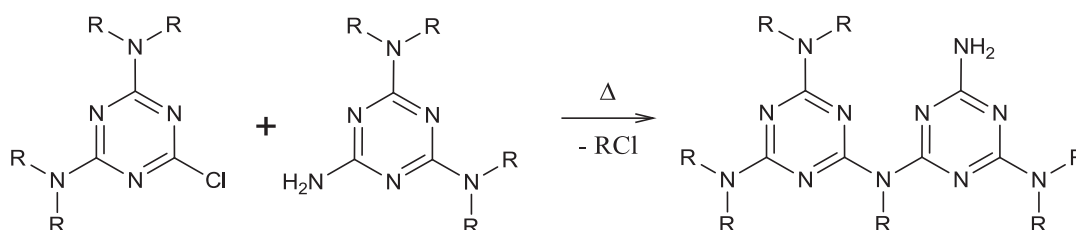


Schéma 20 : synthèse de dimères de triazines substituées

Une réaction parasite est rapportée si les groupements utilisés sont de trop faibles longueurs (Schéma 21). Cette réaction de déalkylation est attribuée au fait que pour des groupes plus courts que le n-butyle, la température à laquelle le chlorure d'alkyle est éliminé est plus basse que celle à laquelle la réaction de couplage a lieu^[45].

Schéma 21 : réaction parasite de couplage ($R = C_2H_5$ ou $n-C_3H_7$)

Le schéma de synthèse général des trimères est représenté Schéma 22. Deux voies de synthèse sont décrites :

- une substitution de deux équivalents de triazine mono-chlorée par un équivalent de triazine substituée par deux amines primaires.
- une substitution d'un équivalent de triazine di-chlorée par deux équivalents de triazine substituée par une amine primaire.

Au total quatre trimères sont synthétisés, avec des rendements de couplage variant de 41,4% à 96%.

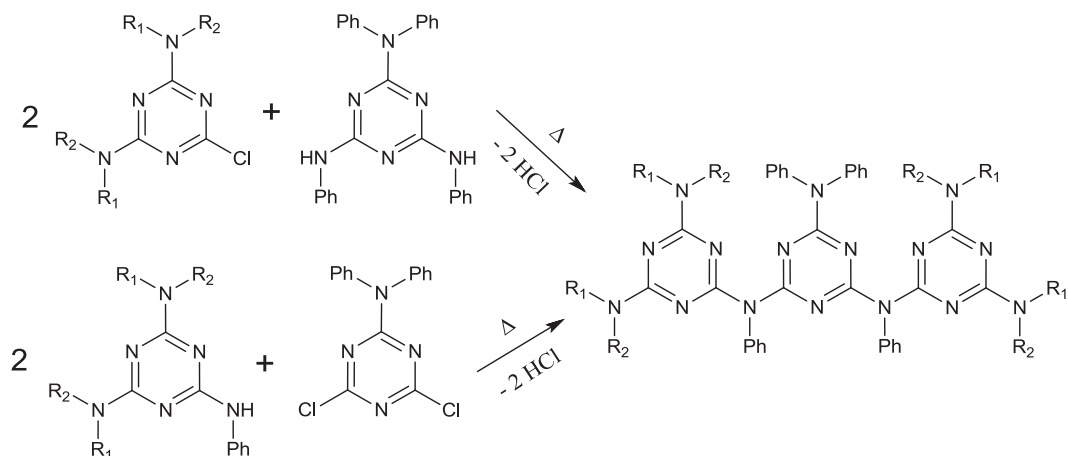


Schéma 22 : synthèse de trimères linéaires à partir de triazines substituées

3.2 Stratégie et étapes nécessaires

Nous allons pour la synthèse d'oligomères linéaires nous inspirer de la stratégie que l'on vient de décrire, et l'adapter à nos besoins. La Figure 18 présente un schéma rétrosynthétique pour l'obtention de ces oligomères. Plusieurs choix sont alors nécessaires afin d'accéder aux synthèses des oligomères, qui vont maintenant être décrits.

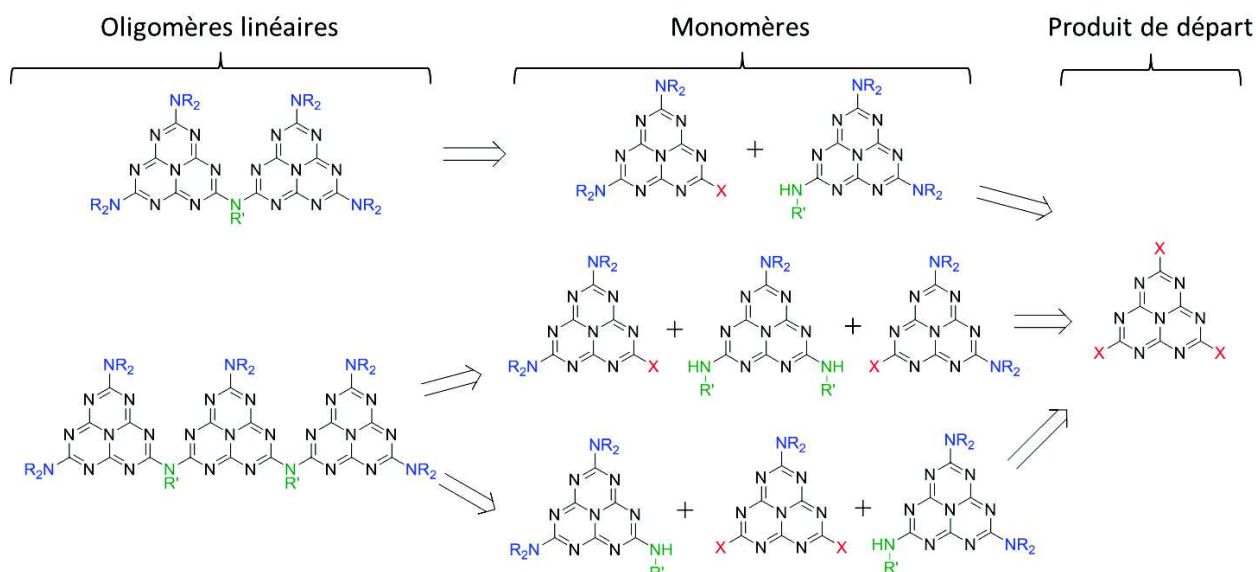


Figure 18 : schéma rétrosynthétique pour la synthèse d'oligomères linéaires d'heptazine

3.2.1 Produit de départ

La synthèse des oligomères nécessite l'obtention de monomères dissymétriques, avec deux types de groupements différents. Le chlorure de cyaméluryle est choisi comme produit de départ, étant donné sa réactivité avec les amines, sa facilité d'obtention et sa stabilité relative. Cependant les données concernant sa réactivité restent encore parcellaires. En effet, aucune substitution sélective par des amines aliphatiques n'a encore été rapportée, et aucun dérivé d'heptazine substitué par trois amines différentes n'a encore été décrit. De plus, les protocoles de synthèse de monomères dissymétriques ne présentent à l'heure actuelle que des rendements limités. Or, dans le cas de la synthèse d'oligomères, il est préférable de pouvoir obtenir des monomères dissymétriques avec des rendements élevés voire quantitatifs, sans processus de purification fastidieux. Ceci permettrait en effet un gain de temps et de produit de départ. L'étude de la réactivité du chlorure de cyaméluryle avec les amines doit donc être réalisée dans un premier temps.

3.2.2 Substituants

Une fois l'étude de la réactivité du chlorure de cyaméluryle terminée, le choix des substituants portés par les amines doit être fait. Celui-ci se porte vers des chaînes alkyles qui vont permettre d'améliorer la solubilité des molécules dans les solvants organiques. Les chaînes aryles comme la diphenylamine sont écartées, car elles apporteraient des modifications trop importantes des propriétés électroniques par rapport aux hydrogènes, et les oligomères seraient donc de moins bons modèles de gCN. Deux types d'amines aliphatiques sont nécessaires :

- une amine secondaire (pas d'hydrogène disponible après substitution): la diisobutylamine est choisie, car sa chaîne est assez longue pour permettre une bonne solubilité, et son encombrement stérique permet d'augmenter la sélectivité des substitutions.
- une amine primaire (un hydrogène disponible après substitution pour le couplage) : la n-butylamine est sélectionnée, car elle permet aussi une bonne solubilité, tout en restant assez flexible (chaîne linéaire) pour ne pas trop modifier la nature de la liaison entre les heptazines. Elle est aussi plus facile à manipuler que les amines à chaînes plus courtes, qui sont volatiles à température ambiante ($T_{eb}=78^{\circ}\text{C}$ contre 49°C pour la n-propylamine), ce qui pourrait fausser les quantités de matière étant donné les faibles volumes prélevés (dizaines de μL).

L'ammoniac NH_3 sera aussi étudié en tant qu'amine primaire, afin d'obtenir une structure plus proche de celle du gCN et d'étudier l'influence de la chaîne n-butyle sur la liaison entre les heptazines.

3.2.3 Méthode de couplage

La dernière étape est la détermination d'une méthode de couplage entre les heptazines afin de former des oligomères. Il est possible de reprendre la méthodologie déjà utilisée pour les triazines présentée précédemment, en faisant subir un traitement thermique aux monomères. Mais une autre voie est possible, utilisant les solubilités des monomères. Il s'agit de la déprotonation des hydrogènes en α du cycle heptazine, afin de rendre l'azote correspondant plus nucléophile et de faciliter la réaction. Ces deux voies ont été explorées dans cette étude et seront présentées.

4 Étude expérimentale de la réactivité du chlorure de cyaméluryle

Les résultats des travaux réalisés dans le cadre de cette thèse vont maintenant être présentés, en suivant la stratégie présentée précédemment. Le chlorure de cyaméluryle n'étant pas un produit commercial, sa synthèse a été réalisée au laboratoire. Celle-ci s'inspire des protocoles déjà décrits dans la littérature et est décrite en section Matériels et méthodes page 65. Dans cette partie la solubilité du chlorure de cyaméluryle sera tout d'abord évaluée, puis sa réactivité avec différents dérivés d'amines aliphatiques sera étudiée, en portant un intérêt particulier à la sélectivité.

4.1 Solubilité du chlorure de cyaméluryle

Préalablement à toute étude sur la réactivité, il est intéressant de connaître la solubilité exacte du chlorure de cyaméluryle dans différents solvants. Ceci est essentiel afin de déterminer les gammes de concentrations accessibles. A cet effet, ces tests ont été réalisés avec les solvants aprotiques les plus courants et utilisables en synthèse organique. Les résultats obtenus sont donnés Tableau 5. Dans l'ensemble, le chlorure de cyaméluryle est soluble dans tous les solvants testés. La meilleure solubilité est observée dans le THF, elle est moins élevée dans l'acétonitrile et le nitrobenzène et encore plus faible dans le toluène et le DMF.

Solvant	THF	nitrobenzène	acétonitrile	DMF	toluène
C (mg/mL)	25,6	15,0	10,4	8,9	6,3
T _{fusion} (°C)	-109	6	-44	-60	-95
ε	7,58	32,7	37,5	37,0	2,38

Tableau 5 : solubilité du chlorure de cyaméluryle, point de fusion et permittivité pour différents solvants

4.2 Substitution par différents types d'amines

Après les tests de solubilité, l'étude porte ensuite sur la formation de dérivés du chlorure de cyaméluryle substitués par des amines aliphatiques. La façon la plus directe de former ce type de composés est de réaliser la substitution par une amine, comme déjà rapporté dans la littérature (voir page 39). Mais d'autres substituants sont envisageables pour l'obtention de dérivés du chlorure de cyaméluryle par des fonctions amines, afin d'obtenir une meilleure différenciation entre les différents degrés de substitution. Les molécules dont les réactivités sont étudiées sont :

- Un amidure, qui est supposé plus réactif qu'une amine secondaire. La réaction est dans ce cas plus facile à réaliser.
- une amine tertiaire et une amine silylée, qui sont *a priori* moins réactives. La réaction est alors plus difficile que dans le cas de l'amine secondaire.

Après avoir vérifié la réactivité de ces différentes familles de molécules, il est possible de réaliser une étude de la sélectivité. Ces tests sont réalisés en ajoutant un équivalent d'amine pour un équivalent de chlorure de cyaméluryle. Une fois la réaction terminée, les deux atomes de chlore restants sont substitués par de la diisobutylamine, ajoutée en large excès, les dérivés chlorés étant trop réactifs pour être directement analysés (hydrolyse possible au contact de l'air).

Le choix de l'amine dans le cadre de ce travail se porte sur une amine secondaire, la diéthylamine, car c'est la plus petite amine secondaire liquide (la diméthylamine étant gazeuse). La gêne stérique vis-à-vis d'une seconde substitution est ainsi minimisée, et il est possible d'extrapoler que si la sélectivité est élevée avec la diéthylamine, elle le sera aussi avec des amines dont la chaîne carbonée est plus longue. En plus de la diéthylamine, les trois autres molécules azotées utilisées sont représentées Schéma 23. Toutes sont choisies pour que le groupe substituant soit identique à celui de la diéthylamine, cela dans le but d'avoir des résultats comparables, et de simplifier l'analyse HPLC (même pics).

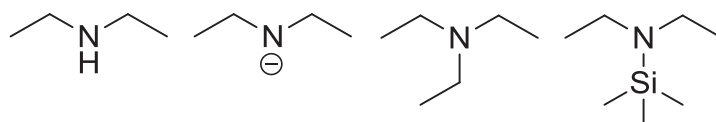


Schéma 23 : diéthylamine et dérivés utilisés pour les études de sélectivité

Lors des réactions, un mélange des composés aux différents degrés de substitution, représenté Schéma 24, est alors obtenu. On quantifie ensuite ces composés par HPLC. La sélectivité est définie par :

$$\text{Sélectivité} = \frac{n_1}{n_{\text{total}}}$$

avec n_1 la quantité de matière de produit substitué par une diéthylamine et deux diisobutylamines
et n_{total} la quantité de matière totale de produits

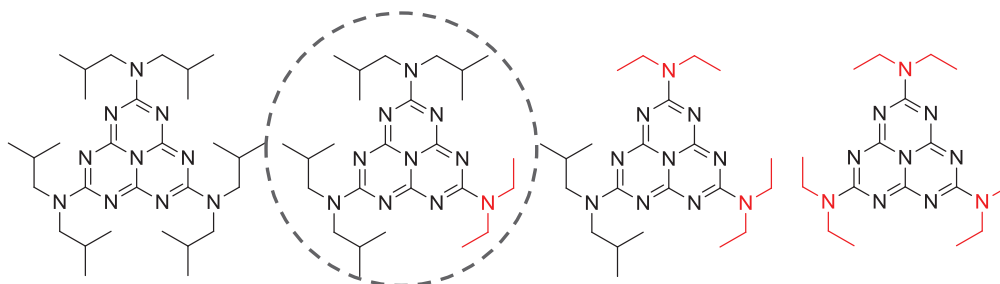
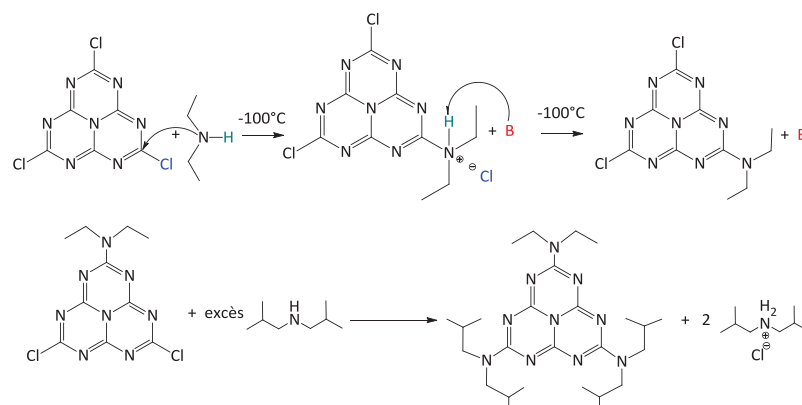


Schéma 24 : mélange de molécules obtenues lors des essais de sélectivité.
Le produit désiré est entouré en pointillé

On s'intéresse pour chacune des molécules (diéthylamine, amidure de diéthylamine, triéthylamine, diéthylsilylamine) à l'influence de plusieurs paramètres. Le premier de ces paramètres est le choix du solvant. En effet, la polarité du solvant peut avoir une influence selon l'ordre de la réaction, permettant ou non la stabilisation d'une forme intermédiaire chargée. La température est le deuxième paramètre qui joue sur la cinétique de la réaction. Pour l'amine et l'amidure, ces composés réagissant aisément, il est préférable de travailler à basse température pour augmenter la sélectivité. D'un autre côté, il est intéressant de pouvoir atteindre des températures assez élevées pour rendre possible les réactions avec l'amine tertiaire et l'amine silylée. Ainsi, les solvants possédant une température de fusion basse et un point d'ébullition bien supérieur à l'ambiante que sont le THF ($T_f = -109^\circ\text{C}$, $T_{eb} = 66^\circ\text{C}$) et le toluène ($T_f = -95^\circ\text{C}$, $T_{eb} = 111^\circ\text{C}$) sont sélectionnés. Le troisième paramètre, seulement testé pour l'amine secondaire, est le choix de la base. En effet, sa présence permet d'éviter la formation d'un sel d'ammonium.

4.2.1 Amine secondaire

La réaction avec la diéthylamine se fait à froid, le mélange réactionnel étant placé dans un bain de toluène gelé (environ -100°C). Comme précisé précédemment, l'ajout d'une base est nécessaire afin d'éviter la formation d'un sel d'ammonium avec la diéthylamine. Si aucune base n'est ajoutée, la diéthylamine peut réagir avec le chlorure d'hydrogène dégagé par la réaction pour former un sel d'ammonium. Ce sel étant peu soluble dans les solvants organiques utilisés cette molécule ne pourra plus interagir avec le chlorure de cyaméluryle. Cela ne correspondrait donc qu'à l'ajout d'un demi-équivalent de réactif. Trois bases différentes sont testées : une amine secondaire (la diéthylamine, en ajoutant deux équivalents), une amine tertiaire (la N,N-diisopropyléthylamine) et une base inorganique (carbonate de césium). Le mécanisme supposé de la réaction de substitution est présenté Figure 19.



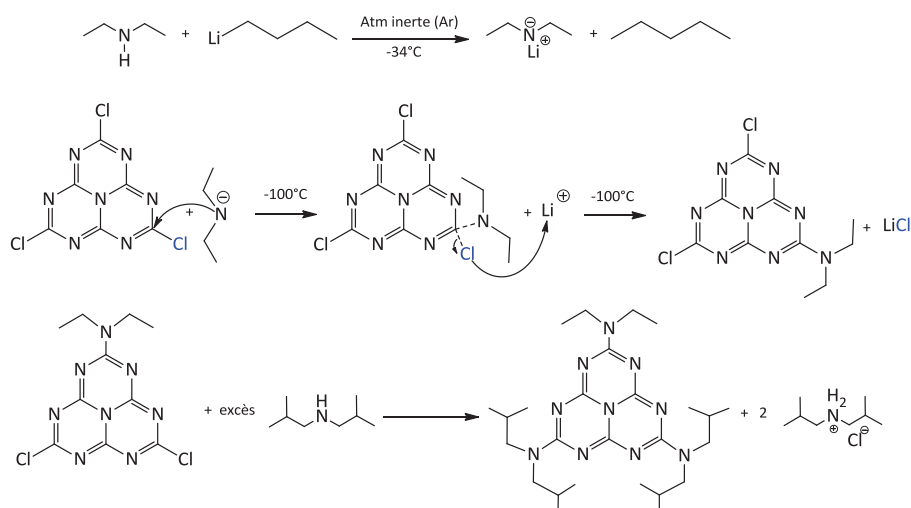
La réaction désirée se produit pour toutes les conditions étudiées. Cela montre la très bonne réactivité des amines, malgré la basse température (-100°C) et un temps de réaction modéré de deux heures. Les résultats des essais sont donnés Tableau 6. L'amine tertiaire est la base la plus adéquate pour cette réaction. En effet, la sélectivité est élevée, elle est de 94% dans le THF et de 100% dans le toluène. Les sélectivités sont plus faibles pour la diéthylamine (environ 60%), car le fait de rajouter deux équivalents d'amine secondaire peut favoriser une multi-substitution. Quant au carbonate de césium, les sélectivités sont aussi moins bonnes, ce qui pourrait être dû à une mauvaise solubilité à la température de travail. La nature du solvant n'a pas d'influence notable sur la sélectivité, les résultats dans le THF ou le toluène étant comparables.

Solvant	Base	Sélectivité
Toluène	Et ₂ NH	59,7%
	DiPEA	100,0%
	Cs ₂ CO ₃	57,5%
THF	Et ₂ NH	61,6%
	DiPEA	94,2%
	Cs ₂ CO ₃	41,2%

Tableau 6 : sélectivité de mono-substitution du chlorure de cyamérulyl par la diéthylamine, selon le solvant et la base utilisés

4.2.2 Amidure

Il est possible de rendre la diéthylamine plus réactive en la déprotonant au préalable. Pour cela il faut une base forte, et le choix s'est porté sur le butyllithium de pKa 40 environ. La diéthylamine ayant un pKa de 31,7, cette base est parfaitement adaptée^[46]. La solution d'amidure, ainsi préparée, est ajoutée au chlorure de cyaméluryle. A cause de la haute réactivité de l'amidure, la réaction se fait à froid, dans un bain de toluène gelé (environ -100°C), comme pour l'amine secondaire. Le mécanisme supposé de la réaction de substitution est présenté Figure 20.



**Figure 20 : haut : déprotonation de la diéthylamine par le butyllithium
milieu : réaction entre le chlorure de cyaméluryle et le diéthylamide de lithium
bas : traitement du produit de la réaction par la diisobutylamine**

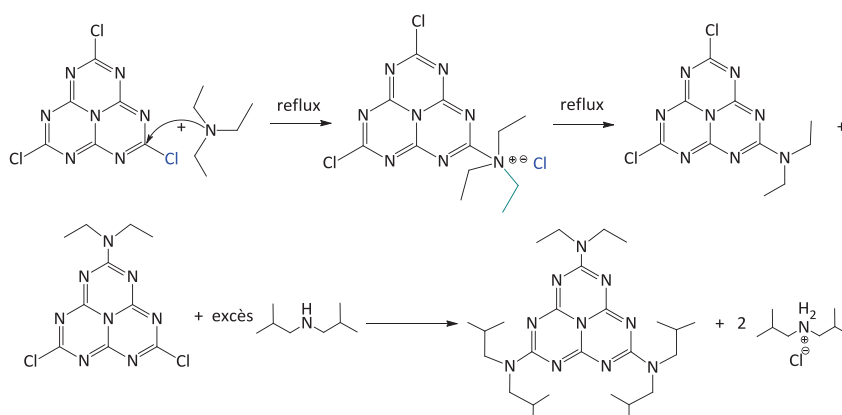
La réaction désirée se produit dans le toluène et le THF. Le Tableau 7 donne les résultats des essais. Contrairement à la substitution par la diéthylamine, le solvant joue un rôle sur la sélectivité. D'après les résultats obtenus, le THF est le solvant le plus approprié pour cette réaction, avec une sélectivité de 84,5%.

Solvant	Sélectivité
Toluène	44,3%
THF	84,5%

Tableau 7 : sélectivité de mono-substitution du chlorure de cyaméluryle par le diéthylamide de lithium, selon le solvant utilisé

4.2.3 Amine tertiaire

L'amine tertiaire est le troisième composé azoté étudié. En effet, il a été montré que le chlorure de cyanuryle, cycle triazine substitué par trois chlores, avait des propriétés de déalkylation des amines tertiaires. Cette réaction possède une barrière énergétique plus élevée que la substitution par une amine ou par un amidure, ce qui demande des températures plus élevées (110°C, reflux dans le toluène)^[47]. La réaction étant probablement aussi difficile avec le chlorure de cyaméluryle, les expériences sont réalisées à reflux dans le THF et le toluène. Afin d'obtenir toujours les mêmes composés que dans les deux réactions précédentes, l'amine tertiaire utilisée sera la triéthylamine. Le mécanisme supposé de la réaction de substitution, passant par l'élimination du chloroéthane, est présenté Figure 21. L'intérêt de cette voie est le passage par un chlorure d'ammonium non soluble. La molécule précipite donc, et n'est plus disponible pour une seconde substitution, ce qui permet d'envisager une amélioration de la sélectivité.



**Figure 21 : haut : réaction entre le chlorure de cyaméluryle et la triéthylamine
bas : traitement du produit de la réaction par la diisobutylamine**

Le mélange réactionnel est porté 20 minutes à reflux, puis laissé à refroidir 10 minutes à T_{amb} , avant d'ajouter de la diisobutylamine. Ce temps de réaction plus court est choisi car la réaction est visiblement plus rapide. En effet, à l'ajout de l'amine, il y a apparition d'un précipité orangé, qui se dissipe 5 minutes après. Ce précipité est probablement le sel d'ammonium qui se forme avant la formation du composé final. La réaction désirée se produit seulement dans le toluène. Le Tableau 8 donne la sélectivité obtenue avec le toluène, qui est de 69% environ, ce qui est une valeur satisfaisante. Dans le THF, il n'y a pas formation de produits substitués par la diéthylamine. Cette différence de comportement entre les deux solvants s'explique par la différence de points d'ébullition de plus de 40°C (66°C pour le THF contre 110°C pour le toluène), la température n'est pas assez élevée dans le THF pour passer la barrière d'activation de la réaction. Une autre hypothèse est que le THF, étant plus polaire, stabilise le sel intermédiaire et empêche donc l'élimination du chloroéthane.

Solvant	Sélectivité
Toluène	68,7%
THF	pas de réaction

Tableau 8 : sélectivité de mono-substitution du chlorure de cyaméluryle par la triéthylamine, selon le solvant utilisé

4.2.4 Amine silylée

Une dernière voie de substitution envisagée est la substitution par une amine silylée. Les groupes silyles sont de bons nucléofuges dans le cadre de cette réaction. En effet, le moment dipolaire de la liaison Si-N est élevé (1,55 D), comparé à une liaison C-N (0,45 D) ou même H-N (1,31 D)^[48]. Ce fort moment dipolaire favorise la séparation de charge nécessaire à la substitution, et le fait que la liaison Si-N soit assez longue, de 1,72 Å pour la N,N-diméthyltriméthylsilylamine^[49] de structure proche, permet une bonne polarisabilité de celle-ci. De plus, la différence d'énergie entre une liaison azote-silicium et chlore-silicium est faible, de 17 kJ.mol⁻¹ environ^[48]. Une réaction de substitution est alors envisageable à température ambiante. La Figure 22 présente le mécanisme supposé de la réaction de substitution.

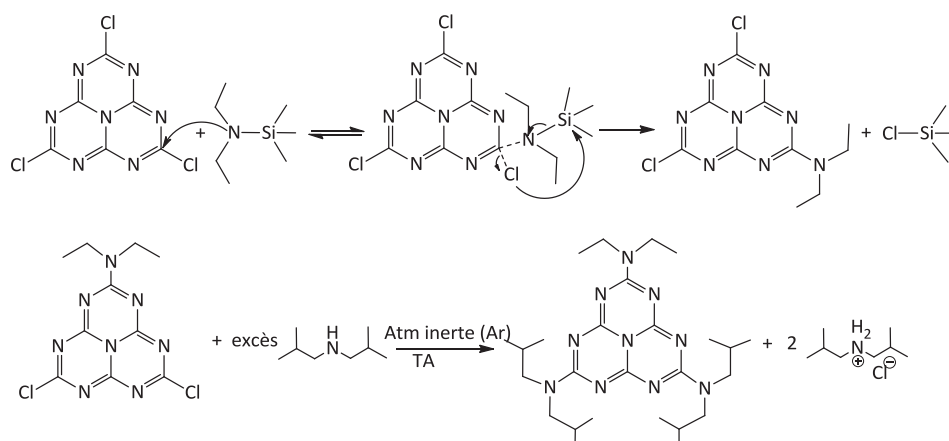


Figure 22 : haut : réaction entre le chlorure de cyaméluryle et la N, N-diéthyltriméthylsilylamine
bas : traitement du produit de la réaction par la diisobutylamine

La synthèse est effectuée pour le THF et le toluène à deux températures différentes avec le même protocole :

- 20 minutes à reflux puis refroidissement 10 min à T_{amb} avant ajout de la diisobutylamine
- 30 minutes à T_{amb} avant ajout de la diisobutylamine

La réaction désirée se produit pour toutes les conditions étudiées, à reflux et à température ambiante. Comme pour l'amine tertiaire, on observe la formation d'un précipité orangé dû aux sels d'ammonium intermédiaires, le mécanisme étant probablement similaire. Les résultats des essais sont présentés Tableau 9, avec une sélectivité supérieure à 70% dans tous les cas. Les résultats sont assez proches à température ambiante. A reflux, une amélioration est observée pour le THF (+10%), dans lequel la sélectivité est quasi-totale, alors que la sélectivité diminue dans le toluène (-10%). On peut émettre l'hypothèse que le solvant ne joue pas un rôle crucial dans ce cas, les sélectivités étant identiques à température ambiante.

Solvant	Température	Sélectivité
Toluène	T_{amb}	87,2%
	reflux	77,0%
THF	T_{amb}	85,4%
	reflux	95,1%

Tableau 9 : sélectivité de mono-substitution du chlorure de cyaméluryle par la diéthyltriméthylsilylamine, selon le solvant et la température utilisés

4.2.5 Bilan de l'étude

Tout d'abord, cette étude a montré pour la première fois la possibilité de substitution du chlorure de cyaméluryle par un amidure, une amine tertiaire et une amine silylée. Ensuite, les essais de mono-substitution sélective du chlorure de cyaméluryle ont permis d'atteindre pour chacun de ces précurseurs un rendement minimum d'environ 70% avec un choix de conditions adéquat. Si on s'intéresse aux conditions pour lesquelles la sélectivité est la meilleure (>90%), deux possibilités ressortent nettement :

- utilisation de l'amine secondaire avec la diisopropyléthylamine comme base, à froid (-100°C), que ce soit dans le toluène (100%) ou dans le THF (94%),
- utilisation de l'amine silylée à reflux dans le THF (95%).

Un choix doit être fait pour la suite de l'étude. Au niveau pratique, la gamme d'amines silylées commerciales étant restreinte, son utilisation nécessiterait la synthèse des amines préalablement à la substitution, alors que le panel d'amines commerciales est conséquent. On préférera donc la substitution par une amine secondaire pour plus de flexibilité et de facilité. Pour le solvant, le toluène est préféré au THF car son utilisation présente moins de contraintes, notamment au niveau de la purification et de la présence de traces d'eau résiduelle.

5 Synthèse des oligomères linéaires d'heptazine

5.1 Monomères

5.1.1 Hexa-isobutyl melem

La synthèse du monomère hexa-isobutyl melem est réalisée par l'ajout d'un large excès d'amine secondaire, ici la diisobutylamine, sur le chlorure de cyaméluryle à température ambiante (Schéma 25). Comme déjà rapporté dans la littérature pour des substitutions par des amines à chaînes alkyles, le rendement est quasi-quantitatif, et la purification est réalisée par recristallisation dans l'acétonitrile. Ce monomère est soluble dans de nombreux solvants organiques (acétonitrile, tétrahydrofurane, chloroforme, hexane), ce qui facilite sa manipulation et sa caractérisation, comme nous le verrons au chapitre suivant.

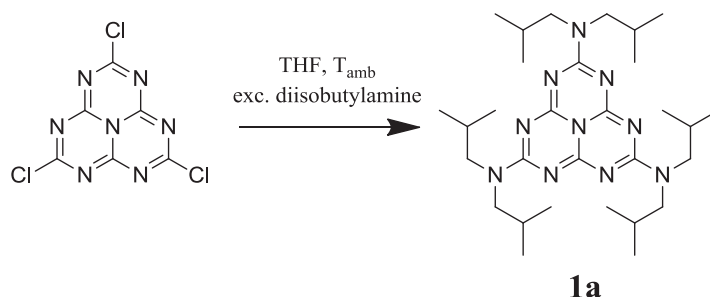


Schéma 25 : synthèse du monomère 1a

5.1.2 Monomères pour la synthèse des oligomères

Dimères

L'obtention d'un dimère nécessite la condensation de deux monomères fonctionnalisés par des substituants différents : le premier présente un seul chlore disponible pour la substitution et deux amines secondaires, et le second présente deux amines secondaires et une amine primaire (Schéma 26).

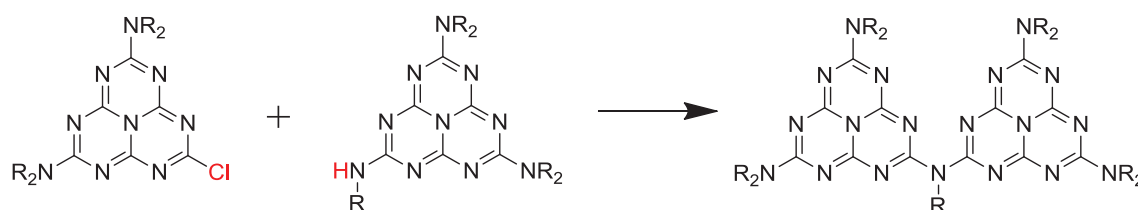
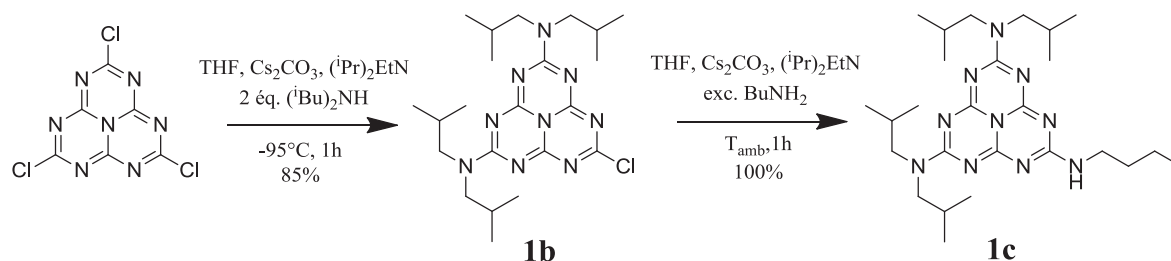
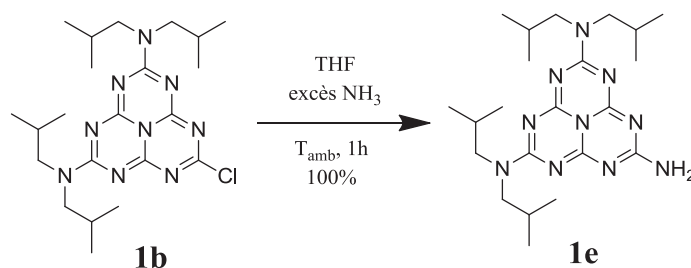


Schéma 26 : voie envisagée pour la synthèse de dimères

Le monomère avec un chlore, **1b**, est synthétisé par ajout de deux équivalents d'amine secondaire à froid, puis purification par chromatographie sur silice. Deux monomères avec au moins un hydrogène en α du cycle heptazine sont alors envisagés, permettant l'obtention de dimères différents. Le premier, **1c**, est obtenu quantitativement à partir de **1b**, par l'ajout d'un large excès d'amine primaire. Le Schéma 27 résume la préparation de ces monomères.

Schéma 27 : synthèses des monomères **1b** et **1c**

Le second monomère, **1e**, est obtenu quantitativement par la substitution du chlore du monomère **1b** par de l'ammoniac au lieu de la n-butylamine. Le Schéma 28 représente la réaction réalisée.

Schéma 28 : synthèse du monomère **1e**

Trimères linéaires

Deux voies, représentées sur le Schéma 29, sont envisagées pour la synthèse du trimère :

- addition de deux monomères substitués par un chlore et deux amines secondaires avec un monomère présentant deux amines primaires et une amine secondaire.
- addition d'un monomère substitué par deux chlores et une amine secondaire avec deux monomères présentant une amine primaire et deux amines secondaires.

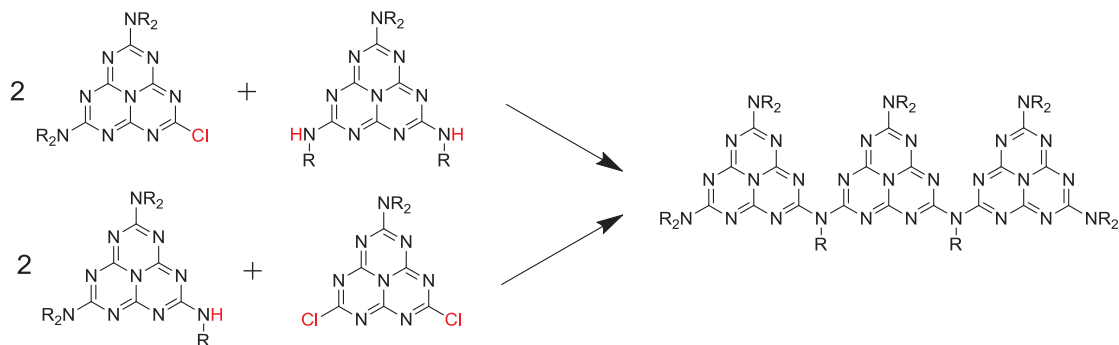


Schéma 29 : voies envisagées pour la synthèse de trimères linéaires

La première solution est préférée, pour principalement deux raisons pratiques. La première est que le monomère central di-substitué par une amine primaire est plus facile à réaliser que celui substitué par une seule amine secondaire et deux chlores. La seconde est qu'un monomère substitué par deux chlores est beaucoup moins stable vis-à-vis de l'hydrolyse par l'humidité de l'air qu'un monomère n'en possédant qu'un seul. Le monomère latéral, avec un chlore et deux amines secondaires, est de nouveau **1b**. Le monomère central **1d** est réalisé par l'ajout de deux équivalents de butylamine à froid, suivi de l'ajout d'un excès d'amine secondaire, puis purification par chromatographie sur silice. Le Schéma 30 résume la préparation de ce monomère.

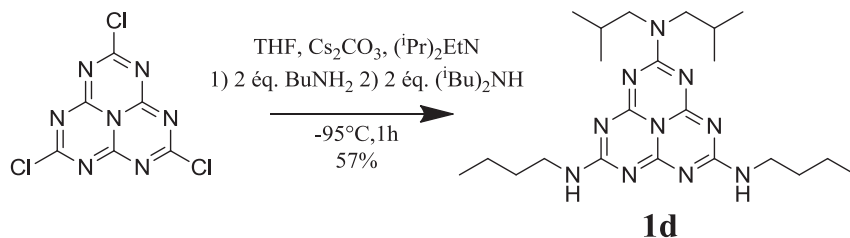


Schéma 30 : synthèse du monomère **1d**

5.2 Formation des oligomères

L'obtention d'oligomères nécessite le couplage entre les unités heptazine. A température ambiante, aucune réactivité n'a été observée entre un dérivé substitué par une amine primaire, possédant un hydrogène disponible pour la substitution, et un dérivé chloré. En effet, le doublet non liant des azotes périphériques étant délocalisé sur le cycle heptazine, leur nucléophilie est faible. Deux voies sont alors explorées pour augmenter la réactivité :

- La déprotonation des amines primaires (**1e**) ou secondaires (**1c**, **1d**) en α du cycle heptazine par une base forte. Cette déprotonation a pour but de rendre l'azote plus nucléophile.
- La condensation activée thermiquement, l'énergie d'activation nécessaire étant apportée par une température élevée.

5.2.1 Déprotonation par une base forte

L'approche choisie pour le couplage est dans un premier temps celle d'une déprotonation des azotes en α du cycle heptazine portant un ou deux hydrogènes, afin de rendre la molécule plus réactive et de réaliser la substitution d'un chlore situé sur un autre monomère.

L'analogie entre le chlorure de cyaméluryle et les chlorures d'acyles est de nouveau réalisable, et il est possible de considérer que les substituants amines se comportent comme des amides. Une estimation grossière du pKa des hydrogènes situés sur ces azotes est alors obtenue. Le benzamide possède par exemple un pKa de 23,3 dans le DMSO^[50], le pKa des hydrogènes en α des heptazines doit en être proche. Plusieurs bases sont alors envisageables pour la déprotonation. Une limitation majeure réside dans le fait que les bases ne doivent pas agir comme des substituants du chlore, ce qui exclut les amidures (NaNH₂), les hydrures (NaH) et les éthanolates (NaOR). Notre choix se porte donc vers le n-butyllithium (pKa 40 environ). Cette base présente l'avantage supplémentaire d'être sous forme de solution dans l'hexane, ce qui permet de maîtriser avec précision la quantité introduite.

Dimère avec n-butylamine pontante

Le dimère **2a** est obtenu par déprotonation du composé **1c** par le butyllithium à froid, puis ajout du monomère **1b** (Schéma 31). Après purification par chromatographie sur silice, cette réaction donne un très bon rendement de couplage de 85%.

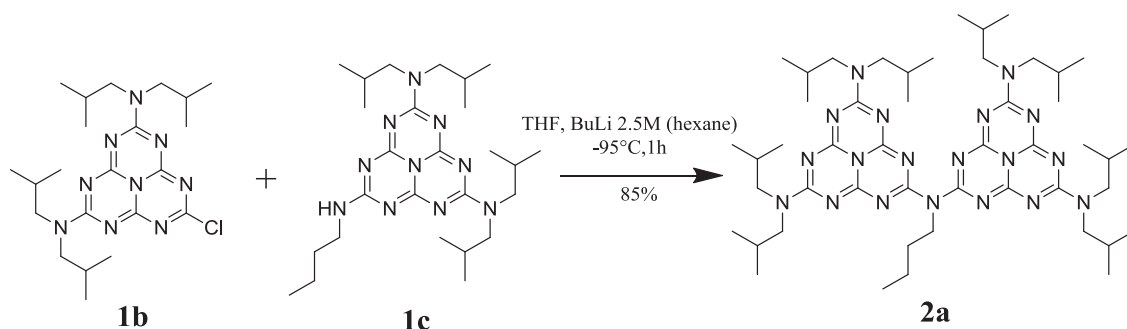
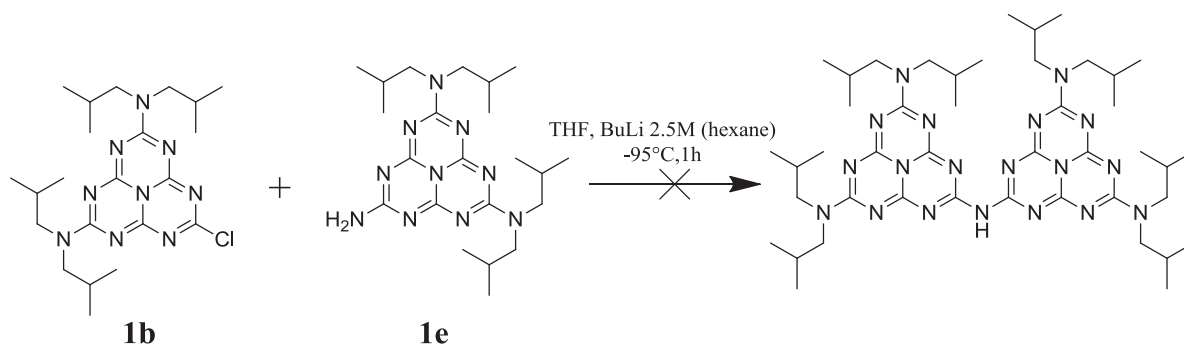


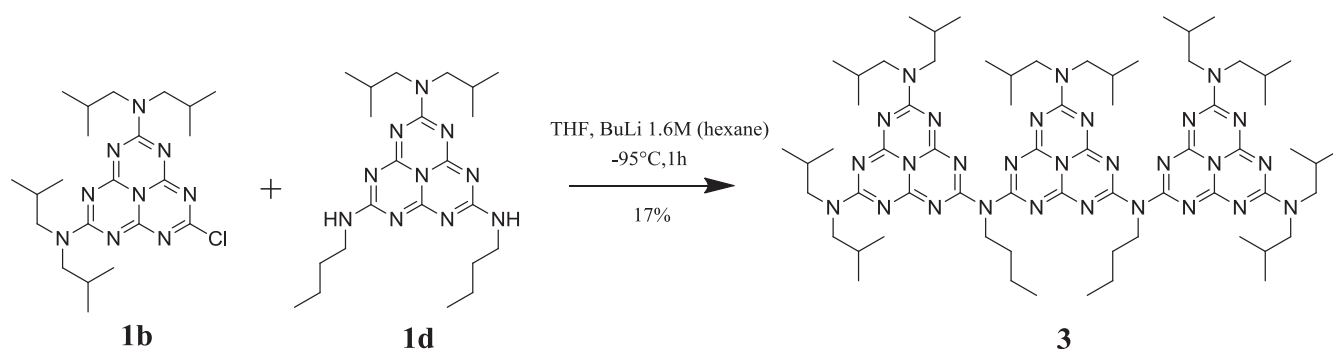
Schéma 31 : synthèse de **2a** par couplage de **1b** et **1c**

Dimère avec NH pontant

La réaction de couplage est réalisée dans les mêmes conditions que pour le dimère **2a** (Schéma 32). De façon surprenante, cette réaction ne mène pas au dimère attendu. En effet, l'analyse de spectrométrie de masse révèle bien un pic à 868,7 m/z, mais après séparation par chromatographie sur plaque de silice, le produit n'est pas isolé, ce qui laisse supposer qu'il n'était présent que sous forme de traces. Une explication de la différence observée avec **2a** pourrait être que la charge créée après la déprotonation de **1e** se délocalise sur l'ensemble du cycle heptazine, alors que le groupe butyle porté par **1c** favoriserait quant à lui, par son effet inductif donneur, la présence de la charge négative sur l'azote, permettant ainsi à la réaction de s'opérer.

Schéma 32 : essai de couplage de **1b** et **1e** par déprotonation**Trimère linéaire avec *n*-butylamine pontante**

Le trimère linéaire **3** est obtenu par déprotonation du monomère **1d** par deux équivalents de butyllithium à froid, puis ajout du composé **1b** (Schéma 33). Le rendement de couplage est beaucoup plus faible que pour le composé **2a**, avec seulement 17% après purification par chromatographie sur silice. Cette baisse peut s'expliquer par la déprotonation simultanée difficile des deux hydrogènes du monomère **1d**. Il serait donc intéressant de réaliser des essais de réaction par la substitution d'un monomère di-chloré afin de voir si le rendement de couplage peut être amélioré. Une autre possibilité est de réaliser les couplages un par un, en synthétisant d'abord le dimère puis le trimère.

Schéma 33 : synthèse de **3** par couplage de **1b** et **1d****Dimère et trimère linéaire avec méthoxyéthylamine pontante**

Afin d'améliorer la séparation des différentes molécules en chromatographie sur silice, des essais ont été réalisés en remplaçant la butylamine par la 2-méthoxyéthylamine, comme représenté Schéma 34. L'avantage est qu'un nombre croissant de ces substituants fait varier fortement la polarité du produit et donc sa rétention sur colonne de silice (augmentation avec le nombre de fonctions éther).

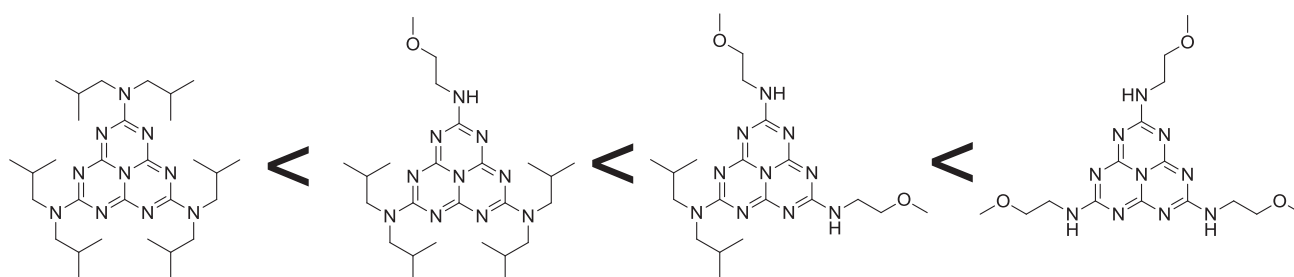


Schéma 34 : ordre croissant de polarité des monomères substitués par la 2-méthoxyéthylamine

Les monomères analogues à **1c** et **1d** ont ainsi été synthétisés, par des protocoles identiques. Cependant, lors des essais de couplage dans des conditions identiques à celles suivies pour les composés **2a** et **3**, les produits désirés (dimère et trimère linéaire) n'ont pas pu être obtenus. Une ou plusieurs réactions parasites apparaissent. Ainsi, lors du couplage pour le trimère, représenté Schéma 35, un monomère non présent parmi les produits de départ est isolé lors de la purification, et identifié par RMN et spectrométrie de masse. Il s'agit d'un monomère di-substitué par l'amine secondaire et mono-substitué par l'amine primaire. Le mécanisme à l'origine de sa formation ne semble pas trivial, et pourrait être lié à un couplage du monomère substitué par deux amines primaires avec un monomère chloré, suivi d'une élimination.

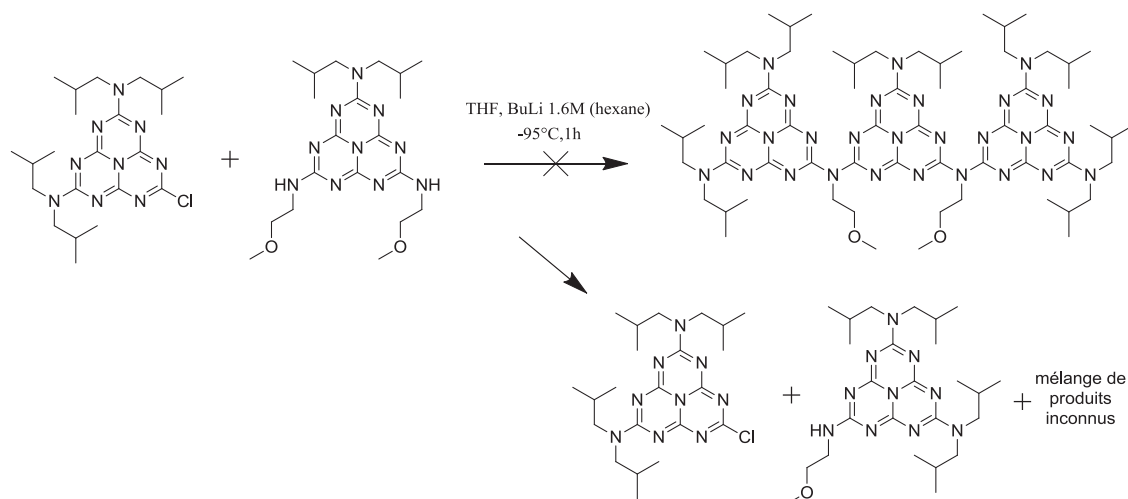


Schéma 35 : couplage et réaction parasite

Par ailleurs, l'analyse du spectre de masse du mélange brut lors de la réaction de formation du trimère **3** décrite précédemment révèle l'existence de pics correspondant au monomère **1b**, ce qui démontre que cette réaction parasite de transfert a aussi lieu dans ce cas. Le mécanisme de cette réaction n'est donc pas relié à la nature de l'amine secondaire, mais cette dernière influence les rendements obtenus. La différence majeure entre les deux groupements pontants est que la chaîne méthoxyéthyle a un effet électroattracteur, alors que la chaîne n-butyle a un effet électrodonneur. La liaison entre l'heptazine et l'azote de l'amine est donc moins forte dans le cas de la méthoxyéthylamine, ce qui explique que le transfert d'une heptazine à l'autre se réalise plus facilement. L'utilisation de groupements électrodonneurs est donc à privilégier pour les réactions de couplage entre heptazines.

5.2.2 Condensation activée thermiquement

La déprotonation par une base forte ne permettant pas l'obtention d'un couplage entre les monomères **1b** et **1e**, un essai de couplage en plaçant ces derniers dans un tube sous flux d'argon est réalisé, avec quelques gouttes de diphenyléther comme solvant, puis le mélange est chauffé à 150°C pendant deux jours. Le dimère **2b**, analogue à **2a** avec un hydrogène pontant, est alors obtenu. Le Schéma 36 représente la réaction effectuée. Il est à noter que si le chlorure de cyaméluryle est utilisé comme dérivé chloré à la place de **1b**, un mélange des différents degrés de substitution du chlorure est obtenu en spectrométrie de masse, comme représenté Schéma 37.

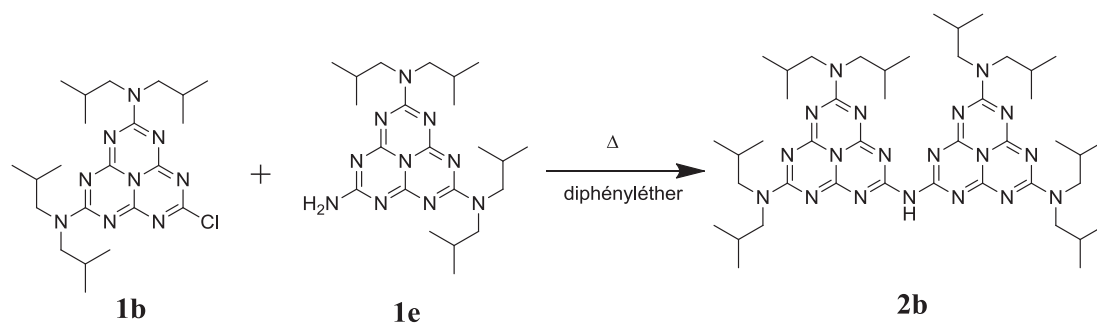


Schéma 36 : synthèse du dimère 2b

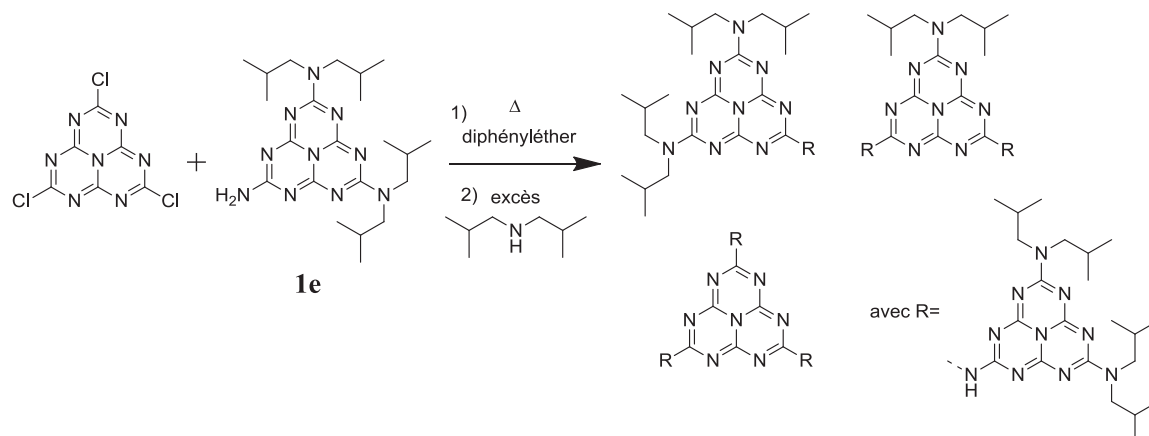


Schéma 37 : réaction du monomère 1e avec le chlorure de cyaméluryle

Cette voie présente l'intérêt d'être aisée à réaliser, sans ajout de base. Son utilisation est rendue possible par la bonne stabilité thermique des dérivés d'heptazine qui permet l'utilisation de températures élevées, nécessaires à l'activation des réactions de substitutions par les azotes périphériques. En effet, la forte délocalisation de leurs doublets sur le cycle les rend peu nucléophiles, les barrières d'activations pour le couplage sont donc élevées. Le succès de cette voie montre que soit la déprotonation du monomère **1e** par le n-butyllithium est impossible (pKa de l'amine supérieure), soit que la déprotonation entraîne une réaction parasite comme celle présentée précédemment.

6 Conclusion et perspectives

La première synthèse d'oligomères linéaires de l'heptazine a donc été réalisée dans le cadre de ce travail. Leurs synthèses se sont appuyées sur une étude de la substitution du chlorure de cyaméluryle par les amines secondaires. Celle-ci a permis l'analyse de la réactivité de plusieurs composés azotés : amine secondaire, amidure, amine tertiaire et amine silylée. Tous ces composés se sont montrés réactifs vis-à-vis du chlorure de cyaméluryle avec des conditions permettant d'obtenir une mono-substitution quantitative. Celle retenue est une substitution de l'amine secondaire dans le toluène, à -100°C , en présence de diisopropyléthylamine.

Les monomères nécessaires au couplage ont ainsi pu être synthétisés. Le dimère avec une chaîne n-butyle sur l'azote pontant **2a** a été obtenu avec un très bon rendement (85%), ce qui montre que la déprotonation en α du cycle heptazine est une bonne technique pour cette réaction. Cette même méthode a été utilisée pour l'obtention du trimère linéaire **3**, mais le rendement plus faible (17%) montre que le protocole reste encore à améliorer.

Cependant, le couplage par déprotonation n'a pas permis d'obtenir les produits désirés dans le cas de groupements amino ou méthoxyéthylamino, un produit de réaction parasite ayant même été isolé dans ce dernier cas. Cela montre que le mécanisme sous-jacent est plus complexe, et aucune explication n'est pour l'instant envisagée. La condensation par activation thermique constitue une alternative à la déprotonation, et a permis d'obtenir le dimère avec un hydrogène sur l'azote pontant **2b** avec un rendement correct (51%).

La méthode de substitution sélective présentée dans ce chapitre, a permis la synthèse du premier monomère dissymétrique à trois substituants différents, comme représenté Schéma 38. Ceci ouvre de nouvelles possibilités pour la synthèse de dérivés complexes. Il serait, par exemple, envisageable de condenser **1f** avec lui-même pour former une chaîne polymérique linéaire, qui aurait ainsi une structure maîtrisée et une éventuelle solubilité, à l'instar de qui a été réalisé pour les polythiophènes^{[51], [52]}. De nombreuses autres possibilités de la chimie des heptazines sont ouvertes. La maîtrise de la sélectivité et du couplage permet par exemple d'envisager la création d'oligomères dissymétriques, avec la création de systèmes donneur-accepteur permettant d'ajuster les propriétés électroniques des systèmes, sur lesquelles nous allons maintenant nous pencher.

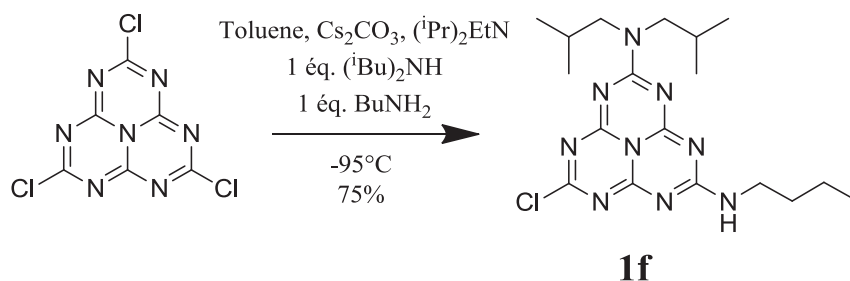


Schéma 38 : synthèse de **1f**, monomère dissymétrique

7 Références bibliographiques

- [1] R. S. Hosmane, M. A. Rossman, and N. J. Leonard, "Synthesis and structure of tri-s-triazine," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 104, no. 20, pp. 5497–5499, Oct. 1982.
- [2] M. Shahbaz, S. Urano, P. R. LeBreton, M. A. Rossman, R. S. Hosmane, and N. J. Leonard, "Tri-s-triazine: synthesis, chemical behavior, and spectroscopic and theoretical probes of valence orbital structure," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 106, no. 10, pp. 2805–2811, May 1984.
- [3] H. Michaud, G. Ortenburger, W. Poschinger, H. Rock, and J. Seeholzer, "Method of preparing melamine from cyanamide and/or dicyandiamide," US4069383 A, Jan-1978.
- [4] C. L. H and I. Mavrovic, "Synthesis of urea and melamine," Mar-1966.
- [5] B. V. Lotsch, "From Molecular Building Blocks to Condensed Carbon Nitride Networks: Structure and Reactivity," Ludwig-Maximilians-Universität München, 2006.
- [6] A. Schwarzer, T. Saplinova, and E. Kroke, "Tri-s-triazines (s-heptazines)—From a 'mystery molecule' to industrially relevant carbon nitride materials," *Coord. Chem. Rev.*, vol. 257, no. 13–14, pp. 2032–2062, 2013.
- [7] H. May, "Pyrolysis of melamine," *J. Appl. Chem.*, vol. 9, no. 6, pp. 340–344, Jun. 1959.
- [8] C. C. Stephenson and D. J. Berets, "The Heat Capacities and Entropies of Melamine and Dicyandiamide," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 74, no. 4, pp. 882–883, Feb. 1952.
- [9] B. V. Lotsch and W. Schnick, "New Light on an Old Story: Formation of Melam during Thermal Condensation of Melamine," *Chem. – Eur. J.*, vol. 13, no. 17, pp. 4956–4968, 2007.
- [10] B. Jürgens, E. Irran, J. Senker, P. Kroll, H. Müller, and W. Schnick, "Melem (2,5,8-Triamino-tri-s-triazine), an Important Intermediate during Condensation of Melamine Rings to Graphitic Carbon Nitride: Synthesis, Structure Determination by X-ray Powder Diffractometry, Solid-State NMR, and Theoretical Studies," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 125, no. 34, pp. 10288–10300, Aug. 2003.
- [11] A. Sattler and W. Schnick, "Zur Kenntnis der Kristallstruktur von Melem C₆N₇(NH₂)₃," *Z. Für Anorg. Allg. Chem.*, vol. 632, no. 2, pp. 238–242, 2006.
- [12] E. W. Hughes, "The Crystal Structure of Melamine," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 63, no. 6, pp. 1737–1752, Jun. 1941.
- [13] V. W. Lau, M. B. Mesch, V. Duppel, V. Blum, J. Senker, and B. V. Lotsch, "Low-Molecular-Weight Carbon Nitrides for Solar Hydrogen Evolution," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 137, no. 3, pp. 1064–1072, Jan. 2015.
- [14] W. Henneberg, "Ueber einige Zersetzungsproducte des Mellonkaliums," *Justus Liebigs Ann. Chem.*, vol. 73, no. 2, pp. 228–255, Jan. 1850.
- [15] W. Jörg, E.-G. N. E. A, and K. Edwin, "The structure and tautomerism of cyameluric acid," *Z. Für Naturforschung B J. Chem. Sci.*, vol. 61, no. 8, pp. 975–978, 2006.
- [16] N. E. A. El-Gamel, L. Seyfarth, J. Wagler, H. Ehrenberg, M. Schwarz, J. Senker, and E. Kroke, "The Tautomeric Forms of Cyameluric Acid Derivatives," *Chem. – Eur. J.*, vol. 13, no. 4, pp. 1158–1173, 2007.
- [17] E. Horvath-Bordon, E. Kroke, I. Svoboda, H. Fueß, R. Riedel, S. Neeraj, and A. K. Cheetham, "Alkalicymelurates, M₃[C₆N₇O₃]·xH₂O, M = Li, Na, K, Rb, Cs: UV-luminescent and thermally very stable ionic tri-s-triazine derivatives," *Dalton Trans.*, no. 22, pp. 3900–3908, Nov. 2004.
- [18] A. Schwarzer, U. Böhme, and E. Kroke, "Use of Melem as a Nucleophilic Reagent to Form the Triphthalimide C₆N₇(phthal)₃—New Targets and Prospects," *Chem. – Eur. J.*, vol. 18, no. 38, pp. 12052–12058, 2012.
- [19] T. Saplinova, C. Lehnert, U. Böhme, J. Wagler, and E. Kroke, "Melem- and melamine-derived iminophosphoranes," *New J. Chem.*, vol. 34, no. 9, pp. 1893–1908, Sep. 2010.
- [20] C. D. Wright, "2,5,8-TRIHIDRAZINO-TRI-s-TRIAZINE AND PROCESS THEREFOR," US 3202659, 1965.
- [21] T. Saplinova, V. Bakumov, T. Gmeiner, J. Wagler, M. Schwarz, and E. Kroke, "2,5,8-Trihydrazino-s-heptazine: A Precursor for Heptazine-based Iminophosphoranes," *Z. Für Anorg. Allg. Chem.*, vol. 635, no. 15, pp. 2480–2487, Dec. 2009.

- [22] J. Liebig, "Über einige Stickstoff - Verbindungen," *Ann. Pharm.*, vol. 10, no. 1, pp. 1–47, 1834.
- [23] J. Liebig, "Ueber die Constitution der Mellonverbindungen," *Justus Liebigs Ann. Chem.*, vol. 95, no. 3, pp. 257–282, Jan. 1855.
- [24] C. E. Redemann and H. J. Lucas, "Ionization Constants and Hydrolytic Degradations of Cyameluric and Hydromelonic Acids," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 61, no. 12, pp. 3420–3425, Dec. 1939.
- [25] M. J. O'Neil, *The Merck Index - An Encyclopedia of Chemicals, Drugs, and Biologicals*. 13th Edition. 2001.
- [26] X. Liang, W. Zheng, N.-B. Wong, J. Li, and A. Tian, "Theoretical study on the mechanism of keto–enol isomerization for cyanuric acid and cyameluric acid," *J. Mol. Struct. THEOCHEM*, vol. 672, no. 1–3, pp. 151–159, Mar. 2004.
- [27] A. Sattler and W. Schnick, "Zur Frage der Tautomerie von Cyamelursäure im Kristall," *Z. Für Anorg. Allg. Chem.*, vol. 632, no. 8–9, pp. 1518–1523, Jul. 2006.
- [28] A. Sattler and W. Schnick, "C₆N₇H₃O₃·H₂N(CH₃)₂Cl·H₂O – a Dimethylammonium Chloride Adduct of Cyameluric Acid – Synthesis, Structure and Properties," *Z. Für Anorg. Allg. Chem.*, vol. 634, no. 6–7, pp. 1063–1066, Jun. 2008.
- [29] C. E. Redemann and H. J. Lucas, "Some Derivatives of Cyameluric Acid and Probable Structures of Melam, Melem and Melon," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 62, no. 4, pp. 842–846, Apr. 1940.
- [30] E. Kroke, M. Schwarz, E. Horath-Bordon, P. Kroll, B. Noll, and A. D. Norman, "Tri-s-triazine derivatives. Part I. From trichloro-tri-s-triazine to graphitic C₃N₄ structures," *New J Chem*, vol. 26, no. 5, pp. 508–512, 2002.
- [31] G. Roussy and F. Michel, "Spectres de rotation de la molécule de chlorobenzène: I. Variétés isotopiques monosubstituées et structure rs," *J. Mol. Struct.*, vol. 30, no. 2, pp. 399–407, Feb. 1976.
- [32] A. Schwarzer and E. Kroke, "A series of aryl-/alkyl-substituted melems," *New J Chem*, vol. 35, no. 4, pp. 953–958, 2011.
- [33] H. Schroeder and E. Kober, "Some Reactions of Cyameluric Chloride," *J. Org. Chem.*, vol. 27, no. 12, pp. 4262–4266, 1962.
- [34] A. Schwarzer and E. Kroke, "C₆N₇Cl[N(C₆H₅)₂]₂[middle dot]p-C₆H₄(CH₃)₂-a mono-chloro-tri-s-triazine adduct," *Chem Commun*, vol. 46, no. 16, pp. 2829–2831, 2010.
- [35] B. Traber, T. Oeser, R. Gleiter, M. Goebel, and R. Wortmann, "Donor-Substituted Heptaazaphenalene as a Nonlinear Optically Active Molecule with Multiple Charge-Transfer Transitions," *Eur. J. Org. Chem.*, vol. 2004, no. 21, pp. 4387–4390, 2004.
- [36] D. R. Miller, D. C. Swenson, and E. G. Gillan, "Synthesis and Structure of 2,5,8-Triazido-s-Heptazine: An Energetic and Luminescent Precursor to Nitrogen-Rich Carbon Nitrides," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 126, no. 17, pp. 5372–5373, 2004.
- [37] S. Bräse, C. Gil, K. Knepper, and V. Zimmermann, "Organic Azides: An Exploding Diversity of a Unique Class of Compounds," *Angew. Chem. Int. Ed.*, vol. 44, no. 33, pp. 5188–5240, Aug. 2005.
- [38] H. C. Brown, M. M. Midland, A. B. Levy, H. C. Brown, R. B. Wetherill, A. Suzuki, S. Sono, and M. Itoh, "Organoboranes for synthesis," *Tetrahedron*, vol. 43, no. 18, pp. 4079–4088, Jan. 1987.
- [39] H. C. Brown, A. M. Salunkhe, and B. Singaram, "Chiral synthesis via organoboranes. 28. Reaction of .alpha.-chiral organyldichloroboranes with organyl azides providing a synthesis of secondary amines with exceptionally high enantiomeric purities," *J. Org. Chem.*, vol. 56, no. 3, pp. 1170–1175, Feb. 1991.
- [40] N. Shankaraiah, N. Markandeya, V. Srinivasulu, K. Sreekanth, C. S. Reddy, L. S. Santos, and A. Kamal, "A One-Pot Azido Reductive Tandem Mono-N-Alkylation Employing Dialkylboron Triflates: Online ESI-MS Mechanistic Investigation," *J. Org. Chem.*, vol. 76, no. 17, pp. 7017–7026, Sep. 2011.
- [41] X. Wang, L. Zhang, X. Sun, Y. Xu, D. Krishnamurthy, and C. H. Senanayake, "Addition of Grignard Reagents to Aryl Acid Chlorides: An Efficient Synthesis of Aryl Ketones," *Org. Lett.*, vol. 7, no. 25, pp. 5593–5595, Dec. 2005.

- [42] Y. Ke, D. J. Collins, D. Sun, and H.-C. Zhou, "(10,3)-a Noninterpenetrated Network Built from a Piedfort Ligand Pair," *Inorg. Chem.*, vol. 45, no. 5, pp. 1897–1899, Mar. 2006.
- [43] J. Li, T. Nakagawa, J. MacDonald, Q. Zhang, H. Nomura, H. Miyazaki, and C. Adachi, "Highly Efficient Organic Light-Emitting Diode Based on a Hidden Thermally Activated Delayed Fluorescence Channel in a Heptazine Derivative," *Adv. Mater.*, vol. 25, no. 24, pp. 3319–3323, 2013.
- [44] K. Kailasam, J. Schmidt, H. Bildirir, G. Zhang, S. Blechert, X. Wang, and A. Thomas, "Room Temperature Synthesis of Heptazine-Based Microporous Polymer Networks as Photocatalysts for Hydrogen Evolution," *Macromol. Rapid Commun.*, vol. 34, no. 12, pp. 1008–1013, 2013.
- [45] W. J. Schnabel, R. Rätz, and E. Kober, "The Synthesis of Substituted Melams," *J. Org. Chem.*, vol. 27, no. 7, pp. 2514–2519, Jul. 1962.
- [46] M. A. Beswick and D. S. Wright, "1 - Alkali Metals," in *Comprehensive Organometallic Chemistry II*, E. W. A. G. A. S. Wilkinson, Ed. Oxford: Elsevier, 1995, pp. 1–34.
- [47] N. D. Reddy, A. J. Elias, and A. Vij, "N-Dealkylation of Aliphatic Tertiary Amines and Diamines with Cyanuric Chloride: Crystal Structure of 2,4-Dichloro-6-(N-ethyl-N-isopropylamino)-s-triazine," *J. Chem. Res. Synop.*, no. 9, pp. 504–505, Jan. 1998.
- [48] J. A. Dean, "Lange's Handbook of Chemistry," *Mater. Manuf. Process.*, vol. 5, no. 4, pp. 687–688, Jan. 1990.
- [49] A. J. Blake, E. a. V. Ebsworth, D. W. H. Rankin, H. E. Robertson, D. E. Smith, and A. J. Welch, "N,N-dimethyl(trimethylsilyl)amine: crystal and molecular structure at 116 K and gas phase structure by electron diffraction," *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, no. 1, pp. 91–95, Jan. 1986.
- [50] F. G. Bordwell and G. Z. Ji, "Effects of structural changes on acidities and homolytic bond dissociation energies of the hydrogen-nitrogen bonds in amidines, carboxamides, and thiocarboxamides," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 113, no. 22, pp. 8398–8401, Oct. 1991.
- [51] D. T. Vodak, K. Kim, L. Iordanidis, P. G. Rasmussen, A. J. Matzger, and O. M. Yaghi, "Computation of Aromatic C₃N₄ Networks and Synthesis of the Molecular Precursor N(C₃N₃)₃Cl₆," *Chem. – Eur. J.*, vol. 9, no. 17, pp. 4197–4201, Sep. 2003.
- [52] S. Tragl, K. Gibson, and H.-J. Meyer, "HN(C₃N₃Cl₂)₂ und N(C₃N₃Cl₂)₃ - mögliche molekulare Zwischenstufen bei der Synthese von Kohlenstoff(IV)-nitriden," *Z. Für Anorg. Allg. Chem.*, vol. 630, no. 13–14, pp. 2373–2376, Nov. 2004.
- [53] S. Tragl, K. Gibson, J. Glaser, G. Heydenrych, G. Frenking, V. Duppel, A. Simon, and H.-J. Meyer, "Crystalline Intermediates during Polycondensation Reactions in the C–N–Cl System – The Paddle-Wheel Molecule N(C₆N₇Cl₂)₃," *Z. Für Anorg. Allg. Chem.*, vol. 634, no. 15, pp. 2754–2760, 2008.
- [54] R. L. Elsenbaumer, K. Y. Jen, and R. Oboodi, "Processible and environmentally stable conducting polymers," *Synth. Met.*, vol. 15, no. 2–3, pp. 169–174, Jul. 1986.
- [55] S. Hotta, M. Soga, and N. Sonoda, "Novel organosynthetic routes to polythiophene and its derivatives," *Synth. Met.*, vol. 26, no. 3, pp. 267–279, Nov. 1988.
- [56] B. Spingler, S. Schnidrig, T. Todorova, and F. Wild, "Some thoughts about the single crystal growth of small molecules," *CrystEngComm*, vol. 14, no. 3, pp. 751–757, 2012.

8 Matériels et méthodes

8.1 Généralités

Sauf mention contraire, toutes les réactions sont réalisées sous atmosphère d'argon, dans de la verrerie séchée à l'étuve. Les solutions sont agitées par des barreaux magnétiques en Teflon. Tous les réactifs et solvants de qualité analytique ont été obtenus de fournisseurs commerciaux. Le toluène est distillé sur sodium et le THF sur sodium/benzophénone. L'acétonitrile (anhydre, Sigma Aldrich) et le DMSO (anhydre, Sigma Aldrich) ont été utilisés tels quels. La chromatographie sur colonne a été réalisée sur gel de silice (Merck Geduran Si 60, taille des particules 0.040-0.063 mm). Les spectres RMN ont été enregistrés sur un spectromètre de résonance magnétique Bruker 400 (^1H à 400 MHz, ^{13}C à 100 MHz), à 298 K. Les déplacements chimiques en ^1H sont recalés par rapport au pic résiduel du solvant (toluène = 7,09 ppm; chloroforme = 7,24 ppm), et décrits de la façon suivante : déplacement chimique (δ), multiplicité (s = singulet, bs = singulet élargie, d = doublet, t = triplet, q = quadruplet, p = pentuplet, m = multiplet), constante(s) de couplage en Hz, intégration. Les déplacements chimiques en ^{13}C sont données par rapport au signal du solvant deutéré ^{13}C (toluène = 137,86 ppm; chloroforme = 77,23 ppm). Les spectres infrarouge ont été enregistrés sur un spectromètre à transformée de Fourier (FTIR) Thermo Scientific Nicolet iS50, et sont donnée en nombres d'onde (cm^{-1}). Les échantillons sont préparés dans des pastilles sèches de KBr. Les mesures de spectroscopie UV-visible sont réalisées dans l'acétonitrile, dans une cuve en quartz Hellma 110-QS (trajet optique 10 mm), sur un spectromètre Perkin Elmer Lambda 950. Les analyses élémentaires ont été réalisées par le Centre régional de mesures physiques de l'Ouest (CRMPO) à Rennes, France.

8.2 Synthèses

8.2.1 Chlorure de cyaméluryle

Plusieurs voies de synthèse ont été décrites dans la littérature^[30]. La synthèse du chlorure de cyaméluryle se déroule en plusieurs étapes. De la mélamine (20 g) est placée dans un tube couvert à 500°C pendant une nuit. Cette opération est répétée plusieurs fois. Les produits de condensation obtenus sont mélangés (100 g) et traités à reflux dans la potasse aqueuse. Le produit obtenu (cyamélurate de potassium) est ensuite recristallisé, et les cristaux sont isolés par filtration. Les cristaux obtenus sont traités par PCl_5 , à reflux dans POCl_3 . Le produit obtenu (chlorure de cyaméluryle) est extrait par un Soxhlet dans le toluène. Le toluène est évaporé, puis le chlorure de cyaméluryle est purifié par sublimation à 350°C sous flux d'argon, et se présente sous la forme de petites aiguilles de couleur jaune vif (13 g).

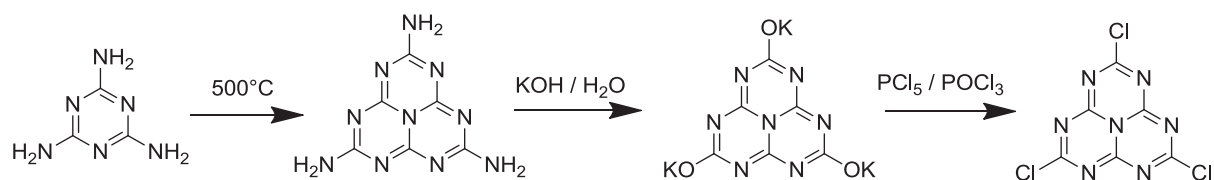


Schéma 39 : synthèse du chlorure de cyaméluryle

8.2.2 Synthèse de 1a

Nom IUPAC

2,5,8-tris(diisobutylamino)-1,3,4,6,7,9b-heptaazaphenalene

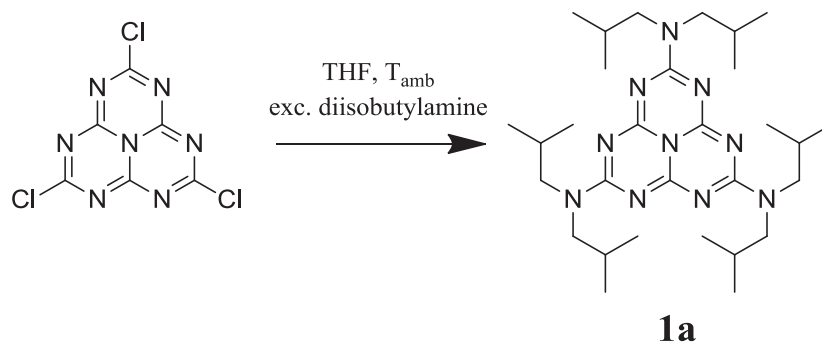
Protocole

Schéma 40 : synthèse de 1a

Le chlorure de cyaméluryle (504 mg, 1,823 mmol, 1 éq.) est solubilisé dans du THF anhydre (100 mL) sous atmosphère inerte d'argon, et placé sous agitation. Un large excès de diisobutylamine (3 mL, 17,16 mmol, 9,4 éq.) est ajouté à la solution. La solution est ensuite laissée sous agitation pour la nuit puis le solvant est évaporé, et le mélange est solubilisé dans le chloroforme (20 mL), et lavé avec de l'eau (3x20 mL). Le solvant est évaporé, avant purification du produit brut par recristallisation dans l'acétonitrile, donnant le produit **1a** sous la forme de fines aiguilles transparentes (960,8 mg, 95%).

Des monocristaux diffractables aux rayons X ont été obtenus par diffusion lente de l'hexane dans une solution de **1a** dans le dichlorométhane (20 mg/1 mL), d'après une méthode décrite dans la littérature^[53].

Caractéristiques principales

RMN ¹H (toluène) δ = 3.41-3.39 (d, 7.6Hz, 2H), 2.15-2.01 (m, 6.9Hz, 1H), 0.78-0.76 (d, 6.7Hz, 6H) ppm

RMN ¹³C (toluène) δ = 165.0, 156.0, 55.1, 27.7, 20.5 ppm

IR (pastille KBr): 807, 1033, 1102, 1129, 1262, 1284, 1342, 1361, 1385, 1428, 1490, 1525, 1636, 2870, 2959 cm⁻¹

UV/vis (acétonitrile): 315 (ϵ =2000 L.mol⁻¹.cm⁻¹), 273 (89400), 248 (49100) nm

SM [M+H⁺]: 555,6 m/z

Analyse élémentaire: C₃₀H₅₄N₁₀Calc. (%) C 64.94, H 9.81, N 25.25; trouvé (%) C 63.95, H 9.56, N 24.17

8.2.3 Synthèse de 1b

Nom IUPAC

2-chloro-5,8-bis(diisobutylamino)-1,3,4,6,7,9,9b-heptaazaphenalene

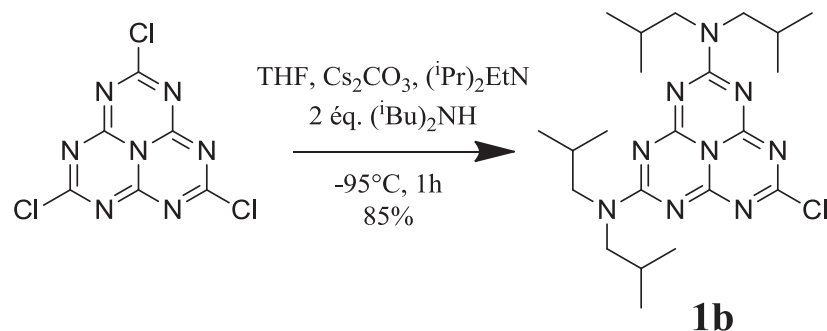
Protocole

Schéma 41 : synthèse de 1b

Le chlorure de cyaméluryle (129 mg, 0,467 mmol, 1 éq.) est solubilisé dans du THF anhydre (200 mL) sous atmosphère inerte d'argon, et placé sous agitation. Du Cs_2CO_3 (831 mg, 2,55 mmol, 5,5 éq.) est ajouté à la solution. La solution est refroidie à -95°C grâce à un bain N_2 liquide/toluène. De la diisopropyléthylamine (154 μL , $d=0,782$, 0,932 mmol, 2 éq.), puis de la diisobutylamine (163 μL , $d=0,74$, 0,933 mmol, 2 éq.) sont ajoutées au mélange. La solution est laissée sous agitation à basse température pendant 1h, puis laissée à réchauffer à température ambiante pour la nuit. Le solvant est ensuite évaporé, et le mélange est solubilisé dans le chloroforme (20 mL), et lavé avec de l'eau (3x20 mL). Le solvant est évaporé, avant purification du produit brut par chromatographie sur colonne de silice (hexane/EtOAc, 85:15) afin d'obtenir le produit désiré **1b** sous la forme d'un solide blanc (169,2 mg, 85%).

Caractéristiques principales

RMN ^1H (CDCl_3) δ = 3.48-3.45 (dd, 2H), 2.17-2.00 (m, 1H), 0.90-0.85 (dd, 6H) ppm

RMN ^{13}C (CDCl_3) δ = 171.6, 163.2, 155.2, 154.2, 55.4-55.3 (d), 27.3-27.1 (d), 20.2-20.1 (d) ppm

IR (pastille KBr): 808, 944, 969, 1181, 1227, 1279, 1297, 1341, 1360, 1387, 1432, 1474, 1531, 1552, 1624, 1652, 1763, 2870, 2960 cm^{-1}

UV/vis (acétonitrile): 365 ($\epsilon=1700 \text{ L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$), 347 (2500), 268 (46800), 254 (51600), 204 (23100) nm

SM $[\text{M}+\text{H}^+]$: 462,5 m/z

Analyse élémentaire: $\text{C}_{22}\text{H}_{36}\text{N}_9\text{Cl}$ calc. (%) C 57.19, H 7.85, N 27.28; trouvé (%) C 56.81, H 7.77, N 26.52

8.2.4 Synthèse de 1c

Nom IUPAC

2-butylamino-5,8-bis(diisobutylamino)-1,3,4,6,7,9,9b-heptaazaphenalene

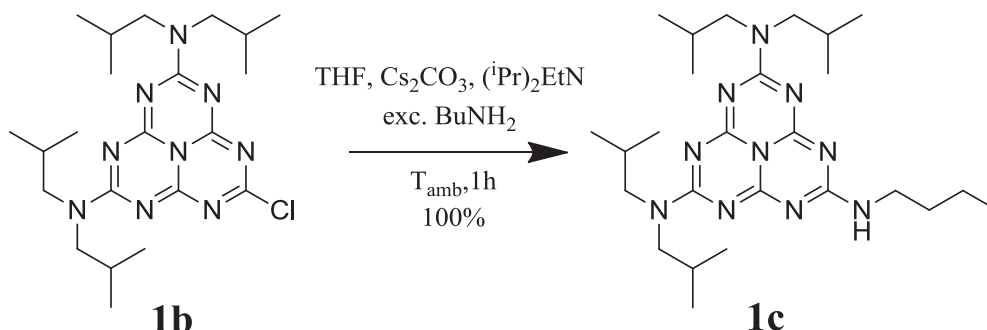
Protocole

Schéma 42 : synthèse de 1c

Le produit **1b** (105,1 mg, 0,228 mmol, 1 éq.) est solubilisé dans du toluène anhydre (30 mL) sous atmosphère inerte d'argon, et placé sous agitation. Du Cs_2CO_3 (446 mg, 1,37 mmol, 6 éq.) est ajouté à la solution. Un large excès de *n*-butylamine (800 μL , 35 éq.) est ajouté à la solution. La solution est laissée sous agitation pour la nuit. Le solvant est ensuite évaporé, et le mélange est solubilisé dans le chloroforme (20 mL), et lavé avec de l'eau (3x20 mL). La solution est séchée avec Na_2SO_4 , filtrée et le solvant évaporé. Le produit désiré **1c** a été obtenu sans purification supplémentaire sous la forme d'un solide blanc, avec un rendement quantitatif (113,6 mg).

Caractéristiques principales

RMN¹H (CDCl_3) δ = 5.38 (t, 1H), 3.49-3.42 (m, 10H), 2.14-2.04 (m, 4H), 1.54-1.47 (m, 2H), 1.40-1.30 (m, 2H), 0.92-0.85 (m, 27H) ppm

RMN¹³C (CDCl_3) δ = 164.4, 163.8, 163.6, 155.7, 155.0, 154.6, 54.9, 41.1, 31.9, 27.2, 20.3- 20.2, 14.0 ppm

IR (pastille KBr): 807, 1032, 1103, 1140, 1191, 1269, 1341, 1354, 1387, 1400, 1427, 1479, 1514, 1568, 1609, 1642, 2870, 2930, 2959, 3096, 3230 cm^{-1}

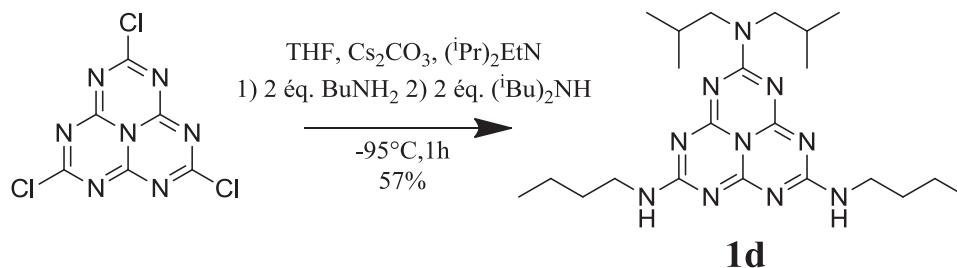
UV/vis (acétonitrile): 320 (ϵ =2000 $\text{L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$), 269 (84900), 244 (50000) nm

SM [$\text{M}+\text{H}^+$]: 499,4 m/z

Analyse élémentaire: $\text{C}_{26}\text{H}_{46}\text{N}_{10}$ Calc. (%) C 62.62, H 9.30, N 28.09; trouvé (%) C 62.17, H 9.16, N 26.98

8.2.5 Synthèse de **1d****Nom IUPAC**

2,5-bis(butylamino)-8-diisobutylamino-1,3,4,6,7,9,9b-heptaazaphenalene

ProtocoleSchéma 43 : synthèse de **1d**

Le chlorure de cyaméluryle (109 mg, 0,394 mmol, 1 éq.) est solubilisé dans du THF anhydre (100 mL) sous atmosphère inerte d'argon, et placé sous agitation. Du Cs_2CO_3 (747 mg, 2,32 mmol, 5,9 éq.) est ajouté à la solution. La solution est refroidie à -95°C grâce à un bain N_2 liquide/toluène. De la diisopropyléthylamine (130 μL , $d=0,782$, 0,787 mmol, 2 éq.), puis de la *n*-butylamine (78 μL , $d=0,74$, 0,789 mmol, 2 éq.) sont ajoutées au mélange. La solution est laissée sous agitation à basse température pendant 1h, puis laissée à réchauffer à température ambiante pour la nuit. De la diisobutylamine (130 μL , $d=0,782$, 0,787 mmol, 2 éq.) est ensuite ajoutée, et laissée à réagir pour 2h. Le solvant est ensuite évaporé, et le mélange est solubilisé dans le chloroforme (20 mL), et lavé avec de l'eau (3x20 mL). Le solvant est évaporé, avant purification du produit brut par chromatographie sur colonne de silice (hexane/EtOAc, 10:90) afin d'obtenir le produit désiré **1d** sous la forme d'un solide blanc (98,5 mg, 57%).

Caractéristiques principales

RMN¹H (CDCl_3) δ = 5.71-5.59 (m, 2H), 3.55-3.44 (m, 8H), 2.17-2.08 (m, 2H), 1.59-1.51 (m, 4H), 1.42-1.34 (m, 4H), 0.97-0.90 (m, 18H) ppm

RMN¹³C (CDCl_3) δ = 164.1, 163.9, 163.3, 163.1, 156.5, 155.5, 154.6-154.5, 155.3, 54.8-54.7, 41.1-41.0, 31.6, 26.9, 20.0-19.9, 13.8 ppm

IR (pastille KBr): 807, 1268, 1307, 1360, 1387, 1403, 1429, 1474, 1515, 1558, 1644, 2871, 2958, 3096, 3242 cm^{-1}

UV/vis (acétonitrile): 317 ($\epsilon=1000 \text{ L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$), 264 (72900), 239 (44900) nm

MS [$\text{M}+\text{H}^+$]: 443,3 m/z

Analyse élémentaire: $\text{C}_{22}\text{H}_{38}\text{N}_{10}$ Calc. (%) C 59.70, H 8.65, N 31.65; trouvé (%) C 59.36, H 8.59, N 30.66

8.2.6 Synthèse de 1e

Nom IUPAC

2-amino-5,8-bis(diisobutylamino)-1,3,4,6,7,9,9b-heptaazaphenalene

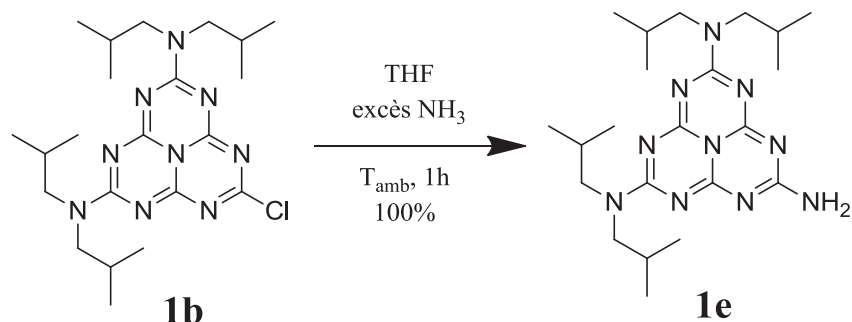
Protocole

Schéma 44 : synthèse de 1e

Le produit **1b** (97,3 mg, 0,211 mmol, 1 éq.) est solubilisé dans du THF anhydre (15 mL) sous atmosphère inerte d'argon. De l'ammoniac est ensuite mis à buller dans la solution pendant 5 minutes. Un précipité blanc apparaît dans la solution. Le solvant est ensuite évaporé, et le mélange est solubilisé dans le chloroforme (20 mL), et lavé avec de l'eau (3x20 mL). La solution est séchée avec Na_2SO_4 , filtrée et le solvant évaporé. Le produit désiré **1c** a été obtenu sans purification supplémentaire sous la forme d'un solide blanc, avec un rendement quantitatif (93,0 mg).

Caractéristiques principales

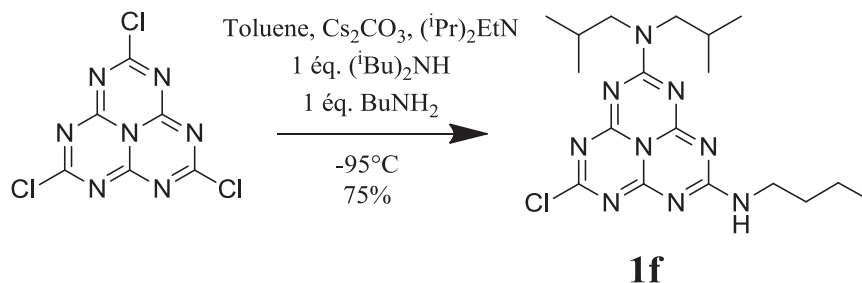
RMN¹H (CDCl_3) δ = 6,53 (s, 2H), 3,43-3,34 (m, 8H), 2,15-1,92 (m, 4H), 0,85-0,79 (m, 24H) ppm

RMN¹³C (CDCl_3) δ = 165,9, 163,4, 155,3, 154,3, 55,0-54,9, 27,1, 20,1 ppm

MS [$\text{M}+\text{H}^+$]: 443,4 m/z

8.2.7 Synthèse de **1f****Nom IUPAC**

2-butylamino-5-chloro-8-diisobutylamino-1,3,4,6,7,9,9b-heptaazaphenalene

ProtocoleSchéma 45 : synthèse de **1f**

Le chlorure de cyaméluryle (242 mg, 0,875 mmol, 1 éq.) est solubilisé dans du toluène anhydre (200 mL) sous atmosphère inerte d'argon, et placé sous agitation. La solution est refroidie à -95°C grâce à un bain N₂ liquide/toluène. De la diisopropyléthylamine (305 µL, d=0,782, 1,845 mmol, 2 éq.), puis de la diisobutylamine (153 µL, d=0,782, 0,926 mmol, 1 éq.) sont ajoutées au mélange. La solution est laissée sous agitation à basse température pendant 1h, puis laissée à réchauffer à température ambiante pour la nuit. La solution est refroidie de nouveau à -95°C grâce à un bain N₂ liquide/toluène. De la *n*-butylamine (86 µL, d=0,74, 0,870 mmol, 1 éq.) est ensuite ajoutée, et laissée à réagir à basse température pendant 1h, puis laissée à réchauffer à température ambiante pendant 4h. Le solvant est ensuite évaporé, et le mélange est solubilisé dans le chloroforme (20 mL), et lavé avec de l'eau (3x20 mL). Le solvant est évaporé, avant purification du produit brut par chromatographie sur colonne de silice (hexane/EtOAc) afin d'obtenir le produit désiré **1f** sous la forme d'un solide blanc (268 mg, 75%).

Caractéristiques principales

RMN¹H (CDCl₃) δ= 7,02 (s, 0,4H), 6,17 (t, 0,6 H), 3,54-3,43 (m, 6H), 2,14-2,03 (m, 2H), 1,62-1,49 (m, 2H), 1,41-1,28 (m, 2H), 0,93-0,86 (m, 15 H) ppm

RMN¹³C (CDCl₃) δ= 172,0, 171,5, 163,4, 162,7, 156,2, 155,2, 154,9, 154,8, 154,7, 154,2, 55,3, 55,2, 55,2, 41,4, 41,4, 31,4, 27,1, 26,9, 19,9, 13,8, 13,7 ppm

MS [M+H⁺] : 406,2 m/z

8.2.8 Synthèse de 2a

Nom IUPAC

N⁵-(5,8-bis(diisobutylamino)-1,3,3a¹,4,6,7,9-heptaazaphenalén-2-yl)-N⁵-butyl-N²,N²,N⁸,N⁸-tétraisobutyl-1,3,3a¹,4,6,7,9-heptaazaphenalène-2,5,8-triamine

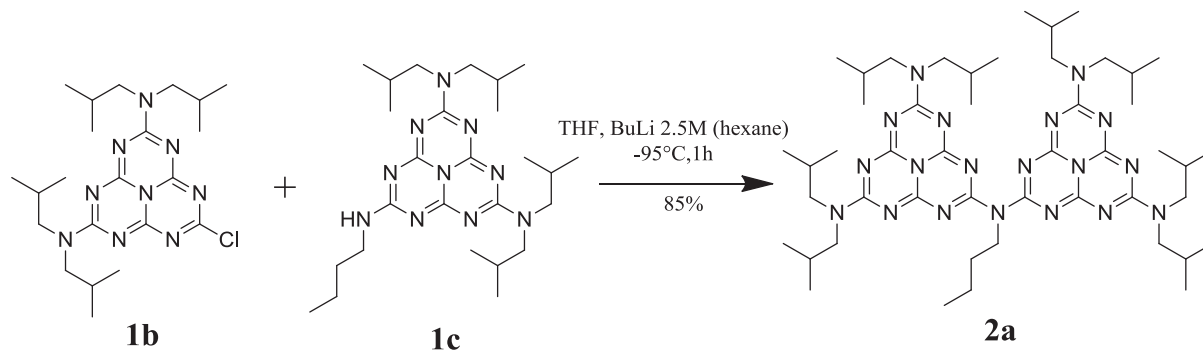
Protocole

Schéma 46 : synthèse de 2a

Le produit **1c** (135,9 mg, 0,273 mmol, 1 éq.) est solubilisé dans du THF anhydre (20 mL) sous atmosphère inerte d'argon, et placé sous agitation. La solution est refroidie à -95°C grâce à un bain N₂ liquide/toluène. Du *n*-butyllithium (solution 2,5 M dans l'hexane, 145 µL, 0,363 mmol, 1,3 éq.) est ajouté goutte-à-goutte dans la solution. Le produit **1b** (130,3 mg, 0,282 mmol, 1 éq.) est solubilisé dans du THF anhydre (1,5 mL) sous atmosphère d'argon, puis ajouté au mélange réactionnel. La solution est laissée sous agitation à basse température pendant 1h, puis laissée à réchauffer à température ambiante pour la nuit. Le solvant est ensuite évaporé, et le mélange est solubilisé dans le chloroforme (20 mL), et lavé avec de l'eau (3x20 mL). Le solvant est évaporé avant purification du produit brut par chromatographie sur colonne de silice (CH₂Cl₂/EtOH, 98:2) afin d'obtenir le produit désiré **2a** sous la forme d'un solide blanc (215,3 mg, 85%).

Des monocristaux diffractables aux rayons X ont été obtenus par évaporation lente d'une solution de **2a** dans le nitrobenzène, à 60°C.

Caractéristiques principales

RMN¹H (toluène) δ = 4.34-4.30 (t, 2H), 3.50-3.47 (dd, 16H), 2.32-2.18 (m, 8H), 1.97-1.90 (m, 2H), 1.40-1.31 (m, 2H), 0.97-0.90 (dd+t, 51H) ppm

RMN¹³C (toluène) δ = 167.8, 163.9, 156.4, 155.1, 55.2-55.1, 47.6, 31.4, 27.2-27.1, 20.0-19.9, 13.8 ppm

IR (pastille KBr): 810, 1101, 1132, 1188, 1223, 1258, 1280, 1341, 1361, 1383, 1430, 1466, 1518, 1582, 1644, 2871, 2959 cm⁻¹

UV/vis (acétonitrile): 368 (ε=2400 L.mol⁻¹.cm⁻¹), 353 (4000), 304 (63100), 276 (90200), 258 (87000) nm

SM [M+H⁺]: 924,7 m/z

Analyse élémentaire: C₄₈H₈₁N₁₉Calc. (%) C 62.37, H 8.83, N 28.79; trouvé (%) C 61.90, H 8.73, N 26.64

8.2.9 Synthèse de 2b

Nom IUPAC

N⁵-(5,8-bis(diisobutylamino)-1,3,3a¹,4,6,7,9-heptaazaphenalen-2-yl)-N²,N²,N⁸,N⁸-tétraisobutyl-1,3,3a¹,4,6,7,9-heptaazaphenylene-2,5,8-triamine

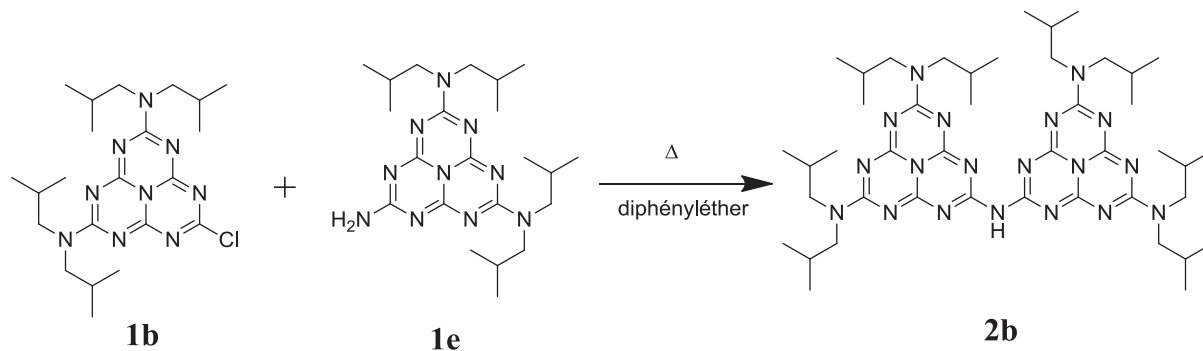
Protocoles

Schéma 47 : synthèse du dimère 2b

1b (39,1 mg, 0,085 mmol, 1,2 éq.) et **1e** (65,9 mg, 0,149 mmol, 2,1 éq.) sont placés au fond d'un tube en quartz. Quelques gouttes de diphenyléther sont ensuite ajoutées pour solubiliser les produits. Le tube est placé sous atmosphère d'argon, puis porté à 150°C pendant 48°C. Le mélange brut obtenu est solubilisé dans le chloroforme (20 mL), et lavé avec de l'eau (3x20 mL). Le chloroforme est évaporé, avant purification du produit par chromatographie sur colonne de silice (hexane/EtOAc, de 65:35). Un lavage au pentane permet d'extraire les dernières impuretés et d'extraire 2b sous la forme d'une poudre blanche (31,2 mg, 51%).

Caractéristiques principales

RMN¹H (toluène) δ = 7.58 (s, 1H), 3.48-3.45 (dd, 16H), 2.16-2.04 (m, 8H), 0.89-0.86 (t, 48H) ppm

RMN ¹³C (toluène) δ = 163.4, 163.4, 156.0, 154.4, 55.2, 55.1, 27.2, 27.1, 20.2, 20.2 ppm

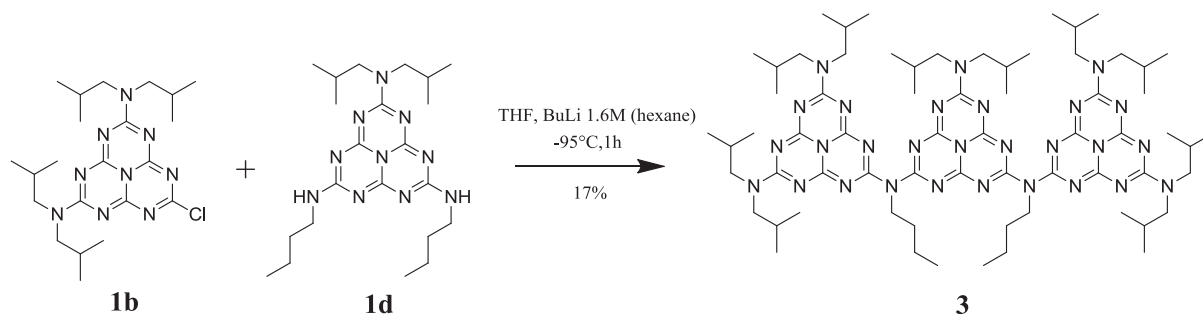
UV/vis (acétonitrile): 355 (ϵ =2200 L.mol⁻¹.cm⁻¹), 342 (6200), 283 (129800), 258 (89200) nm

SM [M+H⁺]: 868,7

Analyse élémentaire: C₄₄H₇₃N₁₉Calc. (%) C 53.26, H 6.95, N 31.05; trouvé (%) C 53.32, H 6.81, N 30.42

8.2.10 Synthèse de **3****Nom IUPAC**

$N^{2'},N^{2''}$ -(2-(diisobutylamino)-1,3,3a¹,4,6,7,9-heptaazaphenalene-5,8-diyl)bis
($N^{2'}$ -butyl- $N^{5'},N^{5''},N^{8'},N^{8''}$ -tétraisobutyl-1',3',3a¹,4',6',7',9'-heptaazaphenalene-2',5',8'-triamine)

ProtocoleSchéma 48 : synthèse de **3**

Le produit **1d** (52,9 mg, 0,119 mmol, 1 éq.) est solubilisé dans du THF anhydre (20 mL) sous atmosphère inerte d'argon, et placé sous agitation. La solution est refroidie à -95°C grâce à un bain N_2 liquide/toluène. Du *n*-butyllithium (solution 1,6 M dans l'hexane, 180 μL , 0,288 mmol, 2,4 éq.) est ajouté goutte-à-goutte dans la solution. Le produit **1b** (110,0 mg, 0,238 mmol, 2 éq.) est solubilisé dans du THF anhydre (1,5 mL) sous atmosphère d'argon, puis ajouté au mélange réactionnel. La solution est laissée sous agitation à basse température pendant 1h, puis laissée à réchauffer à température ambiante pour la nuit. Le solvant est ensuite évaporé, et le mélange est solubilisé dans le chloroforme (20 mL), et lavé avec de l'eau (3x20 mL). Le solvant est évaporé et le mélange séché, avant purification du produit brut par chromatographie sur colonne de silice (hexane/EtOAc, de 90:10 à 70:30) afin d'obtenir le produit désiré **3** sous la forme d'un solide blanc (26,3 mg, 17%).

Caractéristiques principales

RMN¹H (toluène) δ = 4.23-4.19 (t, 4H), 3.39-3.35 (t, 20H), 2.23-2.0- (m, 10H), 1.91-1.83 (m, 4H), 1.33-1.24 (m, 4H), 0.89-0.78 (m, 66H)

RMN¹³C (toluène) δ = 168.7, 168.0, 164.3, 158.3, 157.1, 156.7, 155.7, 56.3-55.9-55.8, 48.3, 32.0, 27.9-27.7, 20.6, 14.5 ppm

IR (pastille KBr): 809, 1101, 1189, 1221, 1263, 1283, 1341, 1361, 1385, 1429, 1467, 1518, 1643, 2871, 2959 cm^{-1}

UV/vis (acétonitrile): 370 (ϵ =4900 $\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$), 355 (6800), 313 (99400), 272 (111300), 256 (113300) nm

SM [$\text{M}+\text{H}^+$]: 1293.8 m/z

Analyse élémentaire: $\text{C}_{66}\text{H}_{108}\text{N}_{28}$ calc. (%) C 61.27, H 8.41, N 30.31; trouvé (%) C 60.77, H 8.32, N 28.78

8.3 Protocoles mesures de sélectivité

8.3.1 Réactions de mono-substitution par une amine secondaire

Deux solvants sont utilisés : Le THF et le toluène. Pour chaque solvant, les manipulations sont réalisées avec trois bases différentes : la diéthylamine, une amine tertiaire (N-diisopropyléthylamine) et le carbonate de césium. La solution titrante d'amine (ou d'amidure) est préparée le jour même. Toutes les opérations décrites se déroulent sous atmosphère d'argon (jusqu'au lavage). On réalise une solution de diéthylamine à 4%V/V en diluant 200 μL de diéthylamine dans 5 mL de toluène. Toutes les manipulations (trois à chaque fois) sont réalisées simultanément.

Dans un flacon équipé d'un barreau magnétique, une masse m_{Cl} ($\approx 10\text{mg}$, 1 éq.) de chlorure de cyaméluryle est introduite. Le produit est dissout dans environ 5 mL de solvant, et une spatulée de Cs_2CO_3 (excès) est ajoutée si c'est la base étudiée. Le flacon est plongé dans un bain de toluène/azote liquide. Un thermocouple est inséré dans un des flacons à afin de suivre la température des solutions. Après 1 heure dans le bain, si la base est :

- la diéthylamine, un volume V_1 (2 éq.) de la solution diluée est ajouté.
- la diisopropyléthylamine, un volume V_1 (1 éq.) est ajouté, puis un volume V_2 de la solution de diéthylamine (1 éq.).
- Cs_2CO_3 , un volume V_2 de la solution de diéthylamine (1 éq.) est ajouté.

Les solutions sont laissées à réagir à froid pendant 2h. Une fois ce temps atteint, un large excès de diisobutylamine (0,5 mL) est ajouté au mélange, qui est laissé remonter à température ambiante avant d'évaporer le solvant sous argon. Les lavages sont effectués avec l'ajout de 5 mL de chloroforme et de 5 mL de solution saturée d'hydrogénocarbonate de sodium. Le mélange est mis sous agitation pendant 1h, puis laissé décanter. La phase aqueuse est retirée. La phase organique est séchée par du sulfate de sodium puis filtrée dans un flacon taré, puis le chloroforme est évaporé. Le Tableau 10 donne les quantités de réactifs utilisés pour chacune des expériences, ainsi que les températures moyennes mesurées.

Solvant	Base	m_{Cl} (mg)	V solvant (mL)	V_1 (μL)	V_2 (μL)	T_{moy} ($^{\circ}\text{C}$)
Toluène	Diéthylamine	9,77	4,9		195	-90,6
	Amine tertiaire	11,13	5,6	6,7	111	
	Carbonate de césium	11,25	1,8		113	
THF	Diéthylamine	9,45	4,7		189	-91,9
	Amine tertiaire	10,54	5,3	6,3	105	
	Carbonate de césium	11,80	5,9		118	

Tableau 10 : quantités de réactifs utilisés pour chaque expérience

8.3.2 Réactions de mono-substitution par un amidure

Deux solvants sont utilisés : Le THF et le toluène. Toutes les opérations décrites se déroulent sous atmosphère d'argon (jusqu'au lavage). On dilue tout d'abord 56 μL de diéthylamine dans 15 mL de toluène. Le mélange est refroidi (réfrigérateur : -34°C) avant l'ajout de 339 μL de n-butyllithium en solution. La solution titrante d'amine est préparée le jour même. Dans un flacon équipé d'un barreau magnétique, une masse m_{Cl} (≈ 10 mg, 1 éq.) de chlorure de cyaméluryle est introduite. Le produit est dissout dans environ 5 mL de solvant. Le flacon est ensuite plongé dans un bain de toluène/azote liquide. Après 20 minutes dans le bain, un volume V_1 de la solution d'amidure (≈ 1 mL, 1 éq) est additionné, puis les solutions sont laissées à réagir pendant 2h. Une fois ce temps atteint, un large excès de diisobutylamine (1 mL) est ajouté au mélange, qui est laissé remonter à température ambiante avant évaporation du solvant. Les lavages sont effectués avec l'ajout de 5 mL de chloroforme et de 5 mL de solution saturée d'hydrogénocarbonate de sodium. Le mélange est mis sous agitation pendant 1h, puis laissé décanter. La phase aqueuse est retirée. La phase organique est séchée par du sulfate de sodium puis filtrée dans un flacon taré, puis le chloroforme est évaporé. Le Tableau 11 donne les quantités de réactifs utilisés pour chacune des expériences.

Solvant	m_{Cl} (mg)	V_1 (mL)
THF	9,05	0,9
Toluène	10,83	1,1

Tableau 11 : quantités de réactifs utilisés pour chaque expérience avec l'amidure

8.3.3 Réactions de mono-substitution par une amine tertiaire

Deux solvants sont utilisés : Le THF et le toluène. Toutes les opérations décrites se déroulent sous atmosphère d'argon (jusqu'au lavage). On réalise une solution de triéthylamine en diluant 25 μL de diéthylamine dans 5 mL de toluène. Cette solution est préparée le jour même. Dans un flacon, une masse m_{Cl} (≈ 10 mg, 1 éq.) de chlorure de cyaméluryle est introduite. Le produit est dissout dans environ 5 mL de solvant, puis transvasé dans un erlenmeyer de 100 mL muni d'un barreau aimanté. Le flacon est lavé avec deux fois 5 mL de solvant. Dans un montage à reflux, l'erlenmeyer est chauffé avec une agitation modérée. A reflux, un volume V_1 de la solution d'amine tertiaire (1 éq.) est additionné par le haut du réfrigérant à l'aide d'une seringue. Lors de cet ajout, le milieu change de couleur en passant du jaune à l'orangé en se troublant, 5 minutes plus tard le milieu redevient jaune et limpide. La réaction se fait pendant 20 minutes, puis on laisse refroidir environ 15 min à température ambiante, avant d'ajouter un excès de diisobutylamine (0,5 mL). L'agitation est arrêtée 20 min après, puis le solvant est évaporé. Les lavages sont effectués avec l'ajout de 5 mL de chloroforme et de 5 mL de solution saturée d'hydrogénocarbonate de sodium. Le mélange est mis sous agitation pendant 1 h, puis laissé décanter. La phase aqueuse est retirée. La phase organique est séchée par du sulfate de sodium puis filtrée dans un flacon taré, puis le chloroforme est évaporé. Le Tableau 12 donne les quantités de réactifs utilisés pour chacune des expériences.

Solvant	m_{Cl} (mg)	V_1 (mL)
THF	10,37	1,0
Toluène	11,46	1,1

Tableau 12 : quantités de réactifs utilisés pour chaque expérience avec l'amine tertiaire

8.3.4 Réactions de mono-substitution par une amine silylée

Deux solvants sont utilisés : Le THF et le toluène. Toutes les opérations décrites se déroulent sous atmosphère d'argon (jusqu'au lavage). On réalise une solution de triéthylamine en diluant 103 μL de N,N-diéthyltriméthylsilylamine dans 15 mL de toluène. Cette solution est préparée le jour même

A chaud : Dans un flacon, une masse m_{Cl} (≈ 10 mg, 1 éq.) de chlorure de cyaméluryle est introduite. Le produit est dissout dans environ 5 mL de solvant, puis transvasé dans un erlenmeyer de 100 mL muni d'un barreau aimanté. Le flacon est lavé avec deux fois 5 mL de solvant. Dans un montage à reflux, l'erlenmeyer est chauffé avec une agitation modérée. A reflux, un volume V_1 de la solution d'amine silylée (1 éq.) est additionné par le haut du réfrigérant à l'aide d'une seringue. La réaction se fait pendant 20 min, puis on laisse refroidir environ 15 min à température ambiante, avant d'ajouter un excès de diisobutylamine (0,5 mL). L'agitation est arrêtée 20 min après, puis le solvant est évaporé.

A froid : Dans un flacon, une masse m_{Cl} (≈ 10 mg, 1 éq.) de chlorure de cyaméluryle est introduite. Le produit est dissout dans environ 5 mL de solvant, puis transvasé dans un erlenmeyer de 100 mL muni d'un barreau aimanté. Le flacon est lavé avec deux fois 5 mL de solvant. Sous agitation, un volume V_1 de la solution d'amine silylée (1 éq.) est additionné, puis la réaction se fait pendant 30 min à température ambiante, avant d'ajouter un excès de diisobutylamine (0,5 mL). Suite à cet ajout, le milieu est laissé sous agitation pendant 10 min, puis le solvant est évaporé.

Lavages (pour les deux températures) : Les lavages sont effectués avec l'ajout de 5 mL de chloroforme et de 5 mL de solution saturée d'hydrogénocarbonate de sodium. Le mélange est mis sous agitation pendant 1 h, puis laissé décanter. La phase aqueuse est retirée. La phase organique est séchée par du sulfate de sodium puis filtrée dans un flacon taré, puis le chloroforme est évaporé.

Le Tableau 13 précise les quantités de réactifs utilisés pour chacune des expériences.

Température	Solvant	m_{Cl} (mg)	V_1 (mL)
reflux	THF	9,08	1,0
	Toluène	10,54	1,0
T_{amb}	THF	9,82	1,0
	Toluène	9,94	1,0

Tableau 13 : quantités de réactifs utilisés pour chaque expérience avec l'amine silylée

8.4 Quantification HPLC

L'analyse HPLC est réalisée afin de quantifier chacun des produits lors des tests de sélectivité. Ces quatre produits sont donnés pour rappel en Schéma 49. Leurs synthèses, nécessaires pour l'étalonnage et l'optimisation de la séparation, ont été réalisées de la façon suivante :

- 0 diéthylamine : il s'agit de **1a**, dont la synthèse a déjà été décrite dans cette étude.
- 1 diéthylamine : synthétisée à partir de **1b** (monomère substitué par deux diisobutylamines et un chlore), en ajoutant un large excès de diéthylamine à température ambiante.
- 2 diéthylamines : synthétisée en deux étapes. La première est l'ajout de deux équivalents de diéthylamine sur le chlorure de cyaméluryle à -100°C (synthèse similaire à celle de **1b**). Le produit est isolé, puis dans la seconde étape, le chlore restant est substitué par l'ajout de diisobutylamine en large excès à température ambiante.
- 3 diéthylamines : synthétisé par l'ajout d'un large excès de diéthylamine sur le chlorure de cyaméluryle à température ambiante.

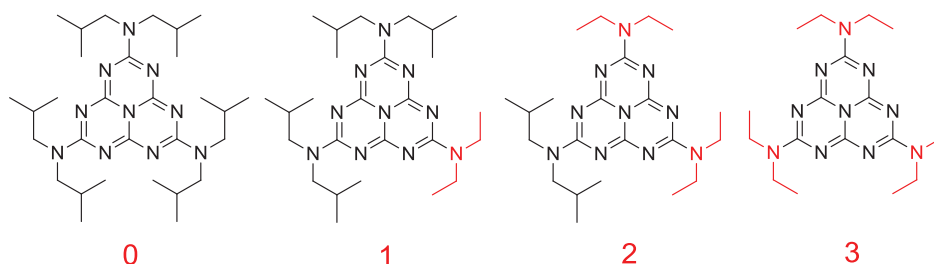


Schéma 49 : molécules à séparer par HPLC, selon le nombre de groupes diéthylamine

La solubilité des molécules étant faible en phase aqueuse, on fait le choix d'une séparation en phase directe. Ainsi, la colonne utilisée est une colonne de silice Merck Licrospher Si, et les solvants utilisés sont, par ordre de polarité croissante, l'hexane, l'acétate d'éthyle et l'isopropanol, tous de grade HPLC.

Les échantillons sont préparés en cherchant à obtenir des concentrations autour de 10^{-5} M dans l'acétonitrile. Pour chaque analyse, 10 μ L de solution sont injectés, et le débit de solvant est fixé à 2 mL/min. La détection est réalisée par absorption UV visible à 270 nm, longueur d'onde qui correspond à la zone où le maximum d'absorption des molécules est atteint. On remarquera qu'on est proche de la longueur d'onde de coupure de l'acétate d'éthyle (256 nm), ce qui explique une variation de la ligne de base avec le gradient de solvant.

L'optimisation a été réalisée en utilisant un mélange des quatre produits, et leurs positions respectives dans le chromatogramme ont été déterminés en passant chacun d'entre eux un à un. Le gradient choisi après optimisation est décrit en Figure 23. Dans ces conditions, le t_0 est de 1,9 min. Les quatre molécules ayant des polarités très différentes, il est nécessaire d'utiliser des gradients importants afin de séparer tous les produits dans la même analyse. En utilisant une solution étalon de composition connue, on peut remonter au facteur de réponse de chaque molécule. Les résultats de l'étalonnage sont donnés en Figure 24.

temps (min)	proportion (%)		
	hexane	AcOEt	iPrOH
0	92	8	0
4	90	10	0
5	80	20	0
9	80	20	0
12	15	85	0
13	15	85	0
14	10	85	5
25	10	85	5

15 min de rééquilibration entre
chaque analyse

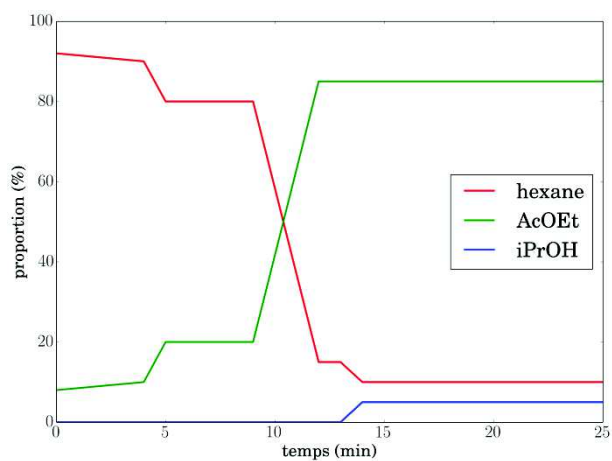


Figure 23 : gradient utilisé dans pour l'analyse HPLC

nombre NEt ₂	concentration (M)	aire	facteur réponse (M/unité aire)
0	2.00E-05	541.2	3.70E-08
1	2.03E-05	444.7	4.55E-08
2	2.14E-05	514.1	4.16E-08
3	2.68E-05	430.4	6.22E-08

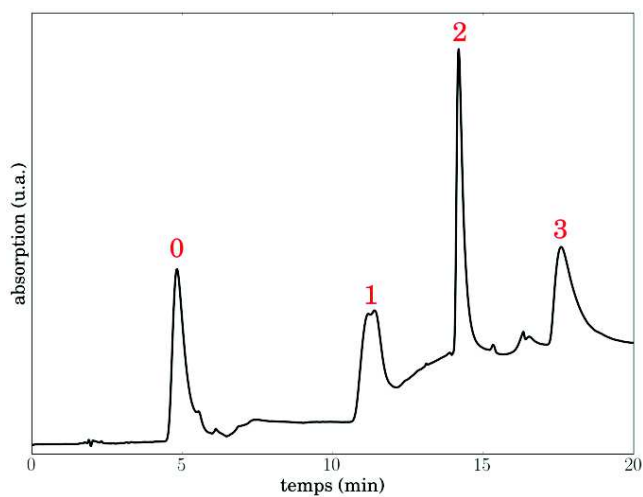


Figure 24 : détermination du facteur de réponse et chromatogramme du mélange étalon

Chapitre 3 :

Caractérisation des oligomères linéaires

Sommaire

1	INTRODUCTION	83
2	STRUCTURE MOLECULAIRE - DIFFRACTION DES RAYONS X.....	84
2.1	MONOMERE 1A	84
2.2	DIMERE 2A.....	87
3	SPECTROSCOPIE RMN.....	88
3.1	GENERALITES	88
3.1	SPECTRES RMN A TEMPERATURE AMBIANTE	92
3.2	CHANGEMENT DE CONFORMATION.....	100
3.3	AROMATICITE DES OLIGOMERES	104
3.4	CONCLUSION SUR LES EXPERIENCES DE RMN.....	107
4	SPECTROSCOPIE INFRAROUGE	107
4.1	SPECTRES IR DES MONOMERES	107
4.2	SPECTRES IR DES DIMERES ET TRIMERE	108
4.3	COMPARAISON AVEC LE GCN	109
5	SPECTROSCOPIE UV-VISIBLE	111
5.1	ABSORPTION	111
5.2	LUMINESCENCE	114
6	PROPRIETES PHOTOCHIMIQUES	117
6.1	PHOTOLYSE ECLAIR	117
6.2	IRRADIATION UV	129
7	VOLTAMPEROMETRIE CYCLIQUE	134
8	CONCLUSION	136
9	MATERIEL ET METHODES.....	137
9.1	CRISTALLOGRAPHIE	137
9.2	SPECTROSCOPIES RMN, IR, ABSORPTION ET EMISSION.....	137
9.3	PHOTOLYSE ECLAIR	138
9.4	VIEILLISSEMENT	138
9.5	ÉLECTROCHIMIE.....	139
10	REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES	139

1 Introduction

La synthèse des oligomères solubles présentée au chapitre précédent a ouvert de nouvelles possibilités dans la chimie des heptazines. Nous allons maintenant nous intéresser à leur caractérisation physico-chimique, que nous voulons aussi complète que possible.

Des monomères d'heptazine solubles ont déjà été synthétisés^{[1], [2]} (voir chapitre 2), mais la caractérisation est restée majoritairement axée sur la structure par cristallographie et les études RMN et IR, avec peu d'intérêt porté aux propriétés électroniques et à leurs origines. Ceci contraste avec les études sur les oligomères non solubles synthétisés par la voie thermique^{[3], [4]}, pour lesquels des études approfondies des propriétés électroniques et photocatalytiques ont été réalisées, alors que la structure reste quant à elle mal définie, avec des mélanges d'oligomères de différentes longueurs.

Cette thèse ayant pour but l'obtention d'oligomères solubles d'heptazine avec des structures parfaitement maîtrisées, et leur caractérisation, nous allons maintenant nous intéresser au lien structure-propriétés. Pour cela, nous allons présenter dans ce chapitre des données de cristallographie, de RMN (attribution, RMN à température variable), de spectroscopies infrarouge, UV-visible, d'émission, ainsi que des études des propriétés photochimiques par photolyse éclair et par irradiation sous UV.

La nomenclature utilisée dans la suite ce chapitre est la suivante (Schéma 50) :

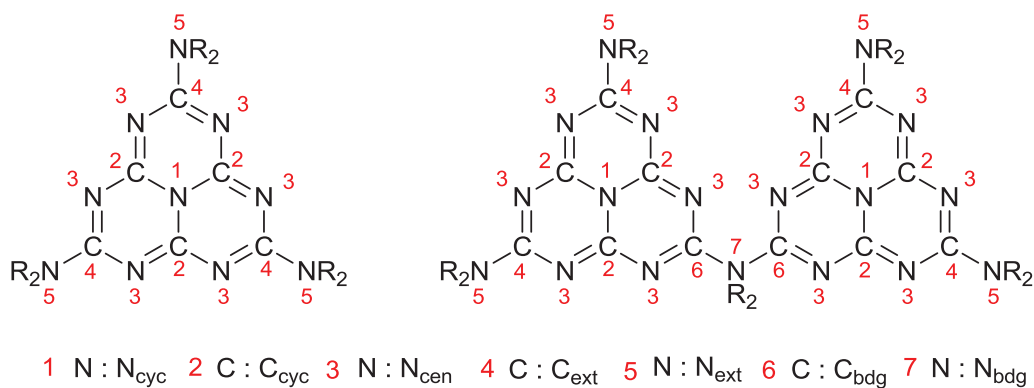


Schéma 50 : terminologie utilisée pour désigner les atomes des molécules étudiées

2 Structure moléculaire - diffraction des rayons X

Des monocristaux de tailles suffisantes pour résoudre la structure par diffraction des rayons X ont été obtenus par une technique^[5] solvant (dichlorométhane)/antisolvant (hexane) pour le monomère **1a**, et pour le dimère **2a** par évaporation lente d'une solution de nitrobenzène.

L'acquisition des diffractogrammes ainsi que la détermination des structures cristallines ont été réalisées par Jacques Pécaut (CEA/INAC/SCIB/RICC). Les structures ont été déposées au Cambridge Crystallographic Data Centre (CCDC), et ont pour références respectives 1051347 et 1051348. Les données cristallographiques détaillées des cristaux des oligomères **1a** et **2a** sont données Tableau 14.

Composé	1a	2a
Formule brute	C ₃₁ H ₅₆ Cl ₂ N ₁₀	C ₆₀ H ₉₁ N ₂₁ O ₄
Taille du cristal [mm]	0,731 x 0,179 x 0,089	0,286 x 0,170 x 0,115
Système cristallin	Monoclinique	Monoclinique
Groupe d'espace	P2 ₁ /m	P2 ₁ /c
V [Å ³]	1758,4(3)	6430,7(9)
a [Å]	5,8762(9)	21,4140(19)
b [Å]	23,960(2)	11,9388(9)
c [Å]	12,4969(12)	25,308(2)
α [°]	90	90
β [°]	91,956(10)	96,333(8)
γ [°]	90	90
Z	2	4
Coefficient d'absorption [mm ⁻¹]	0,221	0,080
F (000)	692	2520
T [K]	150	150
Nombre réflexions total	10754	56382
Réflexions uniques [R(int)]	5406 [0,0477]	13115[0,1151]
Indices R finaux [I>2σ(I)]	R1=0,0788, wR2=0,200	R1=0,0677, wR2=0,1180
Plus larges pic diff. et trou [eÅ ⁻³]	0,672 et -0,922	0,903 et -0,245
GOF	1,051	1,005

Tableau 14 : données cristallographiques pour les oligomères **1a** et **2a**

2.1 Monomère 1a

L'unité asymétrique du monomère **1a** est représentée Figure 25. Une molécule de dichlorométhane désordonnée est présente dans le cristal pour chaque molécule de **1a**. La liaison Cl1-C21 du dichlorométhane et celle N3-C4 de l'heptazine sont parallèles. Le chlore Cl1 se situe à 3,43 Å de l'azote central, légèrement décalé par rapport à la normale (angle Cl1-N3-C4 de 74,7°). Cette position du chlore est stabilisée par des interactions n-π avec le cœur heptazine, car les C_{cyc} et N_{cen} apportent une contribution importante à la LUMO (voir le tracé des orbitales en Annexe).

Comme déjà rapporté dans la littérature pour le melem et certains de ses dérivés^{[1], [2], [6]–[10]}, les atomes du cœur heptazine et les azotes périphériques sont coplanaires. Le plan moyen formé par le cycle heptazine et les azotes périphériques est calculé par la méthode des moindres carrés, et l'écart-type de la distance des atomes à ce plan est faible (0,037 Å). Les écarts de chaque atome sont donnés Tableau 15.

Les trois carbones autour des azotes périphériques N5 (C1, C5, C9) et N6 (C3, C13, C13') forment un plan avec ceux-ci (écart-type de 0,010 et 0,012 Å respectivement), indiquant une hybridation sp^2 de ces azotes. Les angles entre ces plans des azotes périphériques et le plan de l'heptazine sont faibles, de 4,3° pour N5 et de 8,0° pour N6, contre une moyenne de 3,8° pour l'heptazine substituée par trois diéthylamines^[1]. Ces éléments vont dans le sens d'une forte délocalisation des doublets non liants des azotes périphériques avec l'heptazine.

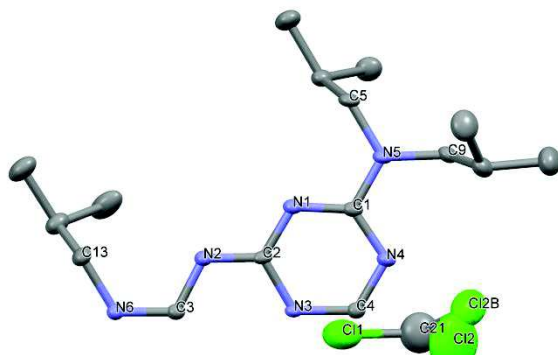


Figure 25 : représentation Mercury^[11] de l'unité asymétrique de **1a** d'après la diffraction des rayons X avec des ellipsoïdes à 50% de probabilité (atomes d'hydrogène masqués pour une meilleure lisibilité).

atome	N6	N1	N4	C3	N2	N5	C4	C2	C1	N3
écart (10^{-2} Å)	5.1	-3.5	-2.8	-0.5	-4.8	6.5	0.4	-3.2	-0.5	3.3

Tableau 15 : distances au plan moyen du cycle heptazine et des azotes périphériques

Si on considère une molécule du monomère **1a** complète seule (sans le solvant, voir Figure 26), son groupe de symétrie est C_s , le seul élément de symétrie étant un plan perpendiculaire à l'heptazine passant par l'axe N6-C4. Cette symétrie est identique à celle mesurée pour l'heptazine substituée par trois diéthylamines (hexaéthylmelem)^[1], dont la maille cristalline ne comporte pas de molécules de solvant. Les longueurs de liaisons observées pour **1a** sont en moyenne de 1,40 Å pour la liaison $N_{cen}-C_{cyc}$, de 1,32 Å pour $C_{cyc}-N_{cyc}$, 1,37 Å pour $N_{cyc}-C_{ext}$ et de 1,35 Å pour $C_{ext}-N_{ext}$. Ces valeurs sont similaires à celles relevées pour le melem^[6] qui sont de respectivement 1,39 Å, 1,33 Å, 1,35 Å et 1,32 Å.

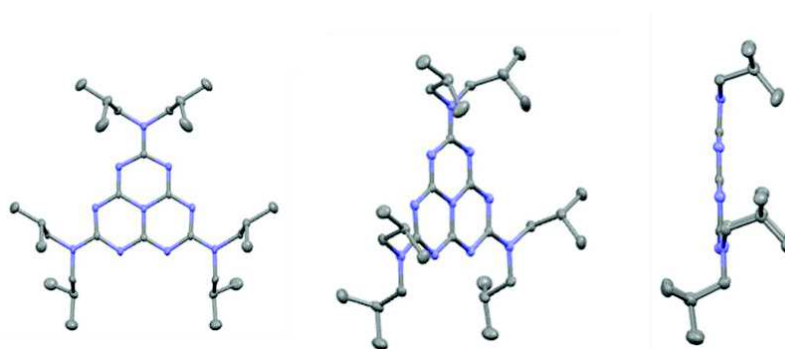


Figure 26 : représentation Mercury^[11] de **1a** d'après la diffraction des rayons X avec des ellipsoïdes à 50% de probabilité (atomes d'hydrogène et dichlorométhane masqués).

Le motif d'empilement de **1a** est représenté Figure 27. L'arrangement prend la forme de deux « escaliers » de molécules, parallèles et de sens opposés. Par ailleurs, un des axes carbone-chlore du dichlorométhane se trouve dans le plan d'une heptazine et aligné avec l'azote central. Une distance de 3,54 Å entre un des azotes périphériques et le cœur heptazine d'une molécule voisine est observée. Ceci est le signe d'interaction intermoléculaire qui stabilise la structure cristalline. Par conséquent, les deux groupements isobutyles liés à l'azote périphérique sont repoussés de l'autre côté du plan, expliquant ainsi la brisure de symétrie observée. Cette interaction n- π (distance 3,42 Å) est aussi retrouvée dans la structure de l'hexaéthylmelem^[1]. Ces distances sont légèrement supérieures à celles mesurées par diffraction des rayons X sur le melem (3,27 Å)^[6] pour lequel les heptazines s'empilent l'une sur l'autre. Ce type d'empilement entre molécules de **1a** ou d'hexaéthylmelem est probablement empêché par l'encombrement spatial des groupements alkyles. De plus, contrairement au melem aucune liaison hydrogène stabilisant la structure n'est présente pour le monomère **1a**. Cette distance est aussi supérieure à celles observées par diffraction de poudre pour le gCN (3,26-3,27 Å)^{[12], [13]}, ou pour d'autres matériaux bidimensionnels de structures proches comme le gCN à base triazine (3,28 Å)^[14] ou le graphite (3,35 Å)^[15].

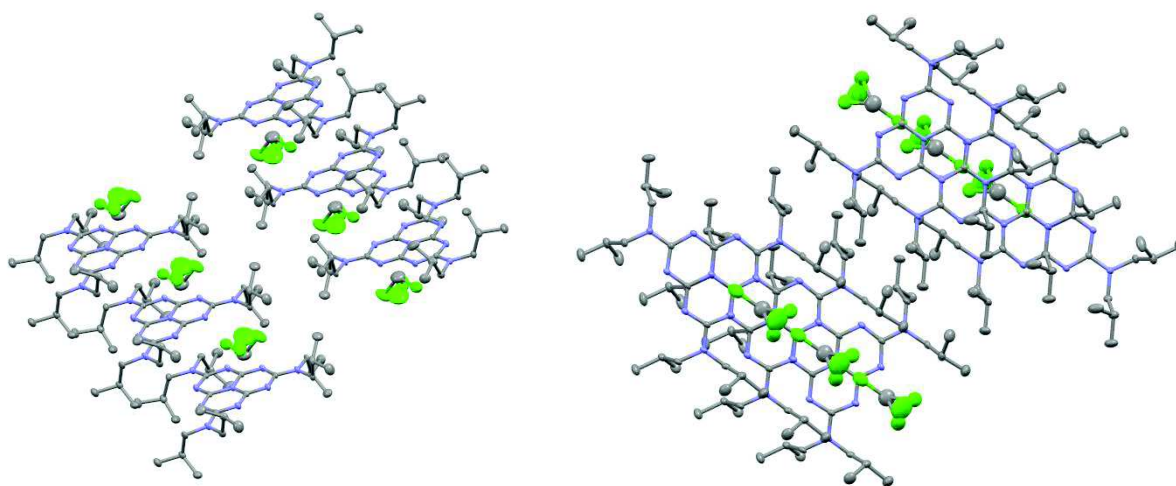


Figure 27 : représentations Mercury^[11] du motif d'empilement de **1a** d'après la diffraction des rayons X ellipsoïdes à 50% de probabilité (atomes d'hydrogène masqués pour une meilleure lisibilité).

2.2 Dimère 2a

La structure du dimère **2a** obtenue est représentée Figure 28. La maille élémentaire est constituée d'une molécule de **2a** et deux molécules de nitrobenzène (solvant de recristallisation). Chaque cycle heptazine forme un plan, qui inclue ses azotes périphériques respectifs. Ces plans sont nommés H_a et H_b (écarts-type respectifs des atomes au plan de 0,059 et 0,035 Å). Un des points les plus intéressants à noter est l'angle entre les plans correspondant aux deux cycles heptazine, mesuré à 66,67°. Les trois atomes autour de l'azote pontant sont coplanaires avec celui-ci (plan N_p , écart-type 0,006 Å), l'azote pontant est donc hybridé sp^2 . Les angles interplanaires respectifs sont de 50,25° pour $N_p H_a$ et de 22,68° pour $N_p H_b$. Les longueurs de liaison entre l'azote pontant et les carbones C_{bdg} des heptazines sont différentes ($d_{H_a} = 1,405$ Å; $d_{H_b} = 1,365$ Å), ce qui indique une plus forte interaction de cet azote avec H_b qu'avec H_a . Cette dissymétrie entre H_a et H_b est très probablement due aux contraintes d'empilement du cristal, et notamment celles liées à la présence du nitrobenzène, qui n'interagit pas de la même façon entre H_a et H_b . En effet, une molécule de nitrobenzène est en interaction π - π avec H_a , et plus précisément le barycentre B_{nitro} du cycle benzénique qui se trouve à 3,36 Å de l'azote central de l'heptazine, quasiment à la perpendiculaire de celui-ci (angles $C_{ext}-N_{cen}-B_{nitro}$ de 93,7°, 92,2° et 84,1°). Les plans de l'heptazine et du nitrobenzène sont quasiment parallèles, l'angle entre les deux étant faible (7,1°). Pour H_b , aucune interaction avec une molécule de solvant n'est présente. L'empilement de **2a** ne montre pas de motif particulier, il ne semble pas y avoir d'interactions entre les cycles, ni entre une molécule de nitrobenzène et un autre cycle.

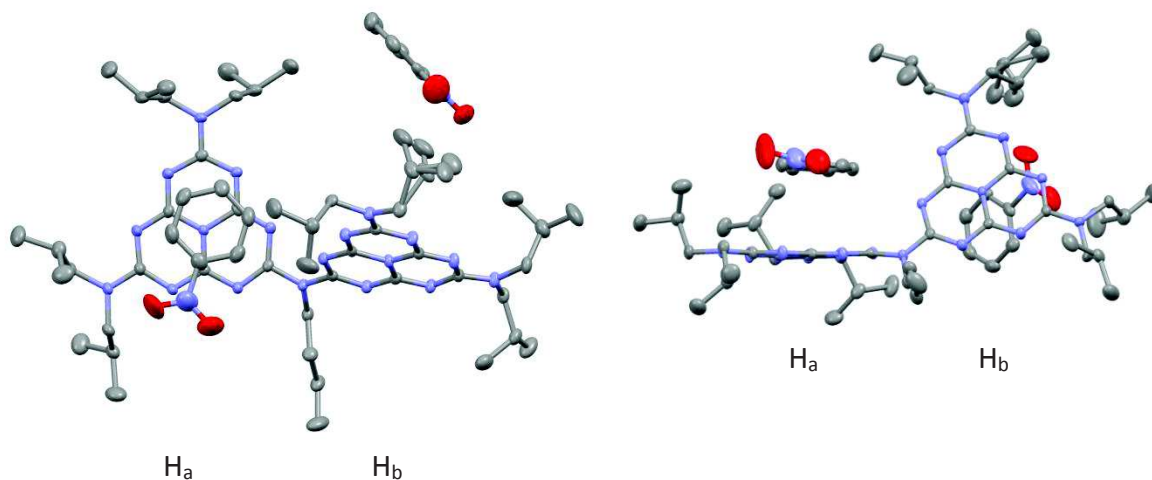


Figure 28 : représentations Mercury^[11] de l'unité asymétrique de **2a** d'après la diffraction des rayons X ellipsoïdes à 50% de probabilité (atomes d'hydrogène masqués pour meilleure lisibilité).

3 Spectroscopie RMN

3.1 Généralités

Les spectres RMN ^1H (400 MHz) et ^{13}C (100 MHz) de l'ensemble des oligomères synthétisés ont été réalisés à 25°C, dans le toluène- d_8 (**1a**, **2a** et **3**) ou CDCl_3 (**1b**, **1c**, **1d**, **1e** et **2b**). Tous les spectres enregistrés, ainsi que les attributions correspondantes, sont donnés en Annexes.

Rappel de la terminologie

Le Schéma 51 rappelle la terminologie, identique à celle du chapitre 2, pour les oligomères.

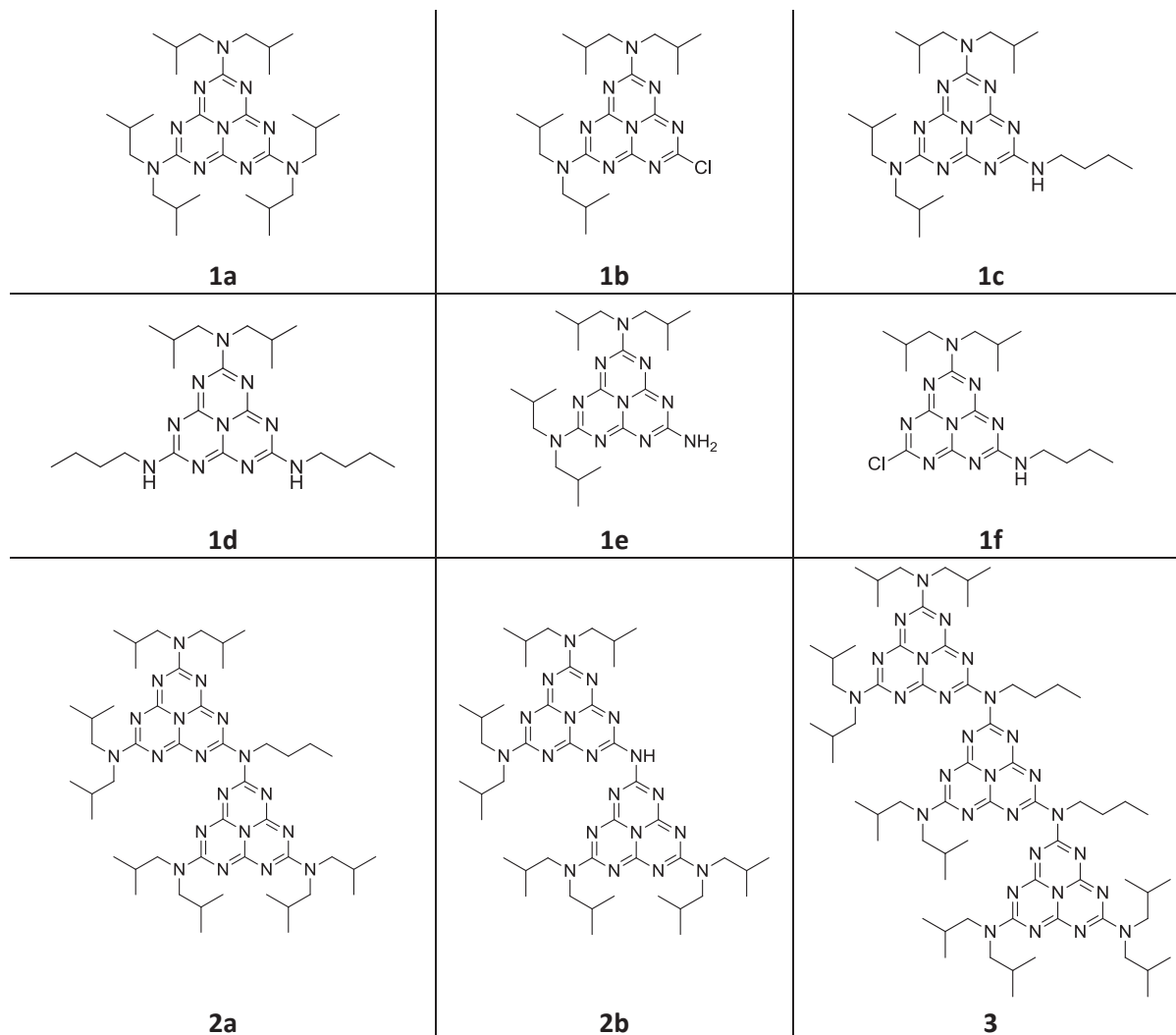


Schéma 51 : rappel de la terminologie utilisée pour les oligomères

Signaux attendus

Deux chaînes alkyles sont présentes dans les molécules étudiées : isobutyle pour toutes les molécules, et n-butyle pour les oligomères **2a** et **3**. Les déplacements chimiques et les multiplicités attendues pour le signal de chaque chaîne peuvent être obtenues à partir des spectres des amines seules en solution. Le Tableau 16 donne les descriptions des spectres rapportées dans la littérature.

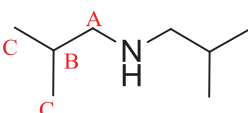
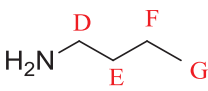
					
atome	δ_H (ppm)	δ_C (ppm)	atome	δ_H (ppm)	δ_C (ppm)
A	2,40	58,3	D	2,68	42,0
B	1,73	28,3	E	1,43	36,1
C	0,91	20,7	F	1,33	20,1
J(A,B)=6,8 Hz ; J(B,C)=6,4 Hz			G	0,92	13,9
			J(D,E)=6,8 Hz ; J(F,G)=7,2 Hz		

Tableau 16 : déplacements chimiques et constantes de couplage de la diisobutylamine^[16] et de la n-butylamine^[17]

Les déplacements chimiques subissent un décalage dû à la présence de l'azote. Pour la diisobutylamine, les deux chaînes isobutyles sont équivalentes, et les multiplicités 1H attendues des signaux sont les suivantes : doublet pour le A, septuplet de triplet pour B et doublet pour C. En réalité les constantes de couplage entre les hydrogènes de la chaîne sont quasi-identiques, ce qui fait que B apparaît sous la forme d'un nonuplet. Pour la n-butylamine, les multiplicités 1H attendues sont : triplet pour D, triplet de triplet pour E, quadruplet de triplet pour F et triplet pour G. Si les constantes de couplage sont aussi similaires le long de la chaîne alkyle (pas mesurées entre E et F, les signaux se superposant), alors E et F prendront respectivement la forme d'un pentuplet et d'un hexuplet.

Dans le cas des monomères et oligomères d'heptazine, la dynamique des molécules et plus particulièrement la libre rotation (possible ou non) des liaisons entre les carbones des cœurs et les azotes externes ou entre les unités heptazines (dimère, trimère) vont influencer la symétrie apparente (moyennée à l'échelle de temps de la RMN) des molécules. Par conséquent selon les cas, les chaînes isobutyles ou n-butyles ne seront pas nécessairement équivalentes. Nous allons à présent passer en revue tous les cas possibles pour les monomères symétriques ou avec des substituants différents ainsi que pour les dimères et trimères. Le nombre de chaînes isobutyles non-équivalentes sera nommé $n_{isobutyl}$. Pour le monomère **1a**, aucun dédoublement n'est attendu quelle que soit la nature de la rotation R_1 des groupes diisobutylamines. En effet, en considérant sa géométrie D_3 toutes les positions sont équivalentes et les isobutyles ont le même environnement. Cependant ce n'est pas le cas pour les autres monomères comme **1b** et **1e**, pour lesquels plusieurs signaux peuvent être observés en cas de non-rotation de la liaison carbone-azote périphérique. Les nombres de chaînes isobutyles non-équivalentes attendus selon les différents cas sont donnés Tableau 17.

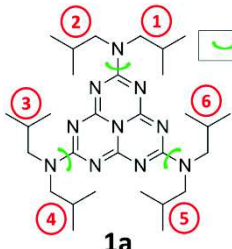
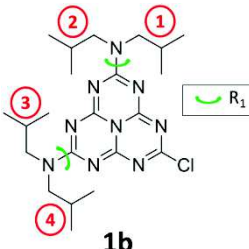


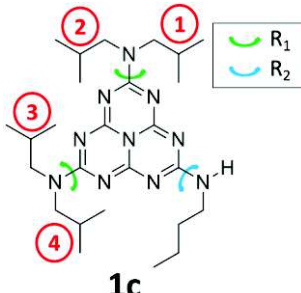
Cas	$n_{isobutyl}$ (intégration)			Cas	$n_{isobutyl}$ (intégration)		
R_1 libre (1,2,3,4,5,6)	1 (6)			R_1 libre (1,2,3,4)	1 (4)		
R_1 bloquée (1,2,3,4,5,6)	1 (6)			R_1 bloquée (1,2)≠(3,4)	2 (2,2)		

Tableau 17 : nombres de chaînes isobutyles non-équivalentes et intégrations attendus pour les groupes isobutyles de **1a** et **1b** en fonction de la rotation des liaisons

Pour les monomères **1c** et **1d**, la présence de groupes n-butylamine, possédant une chaîne butyle et un hydrogène, abaisse davantage la symétrie. Dans le cas de **1c**, si les rotations R_1 et R_2 sont bloquées, alors il n'existe qu'une seule conformation, avec quatre isobutyls non équivalents, ce qui laisse attendre quatre signaux distincts. De plus, la chaîne butyle se présente toujours sous la forme d'un seul signal. Les n_{isobutyl} attendus selon les différents cas pour **1c** et **1d** sont reportés Tableau 18.

Cas	n_{isobutyl} (intégration)
R_1, R_2 libres (1,2,3,4)	1 (4)
R_1 libre R_2 bloquée (1,2)≠(3,4)	2 (2,2)
R_1 bloquée R_2 libre (1,4)≠(2,3)	2 (2,2)
R_1, R_2 bloquées (1)≠(2)≠(3)≠(4)	4 (1,1,1,1)



1c

Tableau 18 : nombres de chaînes isobutyles non-équivalentes et intégrations attendus pour les groupes isobutyles de 1c en fonction de la rotation des liaisons

Pour **1d**, si R_1 et R_2 sont bloquées, trois possibilités de conformation apparaissent, selon l'orientation des chaînes butyles : soit elles sont symétriques (cas de deux conformations), et alors elles sont équivalentes, soit elles sont « alternées » (une conformation) et sont alors non-équivalentes. Les intégrations des signaux dépendront des équilibres conformationnels, contrairement au cas précédent où seule la symétrie intervenait. Par ailleurs, les signaux des chaînes butyles seront affectés de la même façon que ceux des isobutyles, car leur environnement sera différent dans ces trois conformations. Les n_{isobutyl} attendus selon les différents cas pour **1d** sont reportés Tableau 19.

Cas / conformation	n_{isobutyl} (intégration)		
	α	β	γ
R_1, R_2 libres (1,2)	1 (2)		
R_1 bloquée R_2 libre (1,2)	1 (2)		
R_1 libre R_2 bloquée	1 (1) (1,2)	1 (1) (1,2)	1 (1) (1,2)
R_1, R_2 bloquées	1 (1) (1,2)	2 (1) (1)≠(2)	1 (1) (1,2)

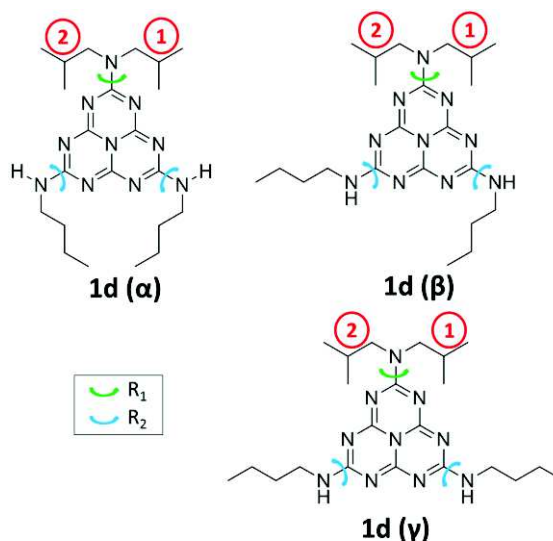


Tableau 19 : nombres de chaînes isobutyles non-équivalentes et intégrations attendus pour les groupes isobutyles de 1d en fonction de la rotation des liaisons, pour les trois conformations accessibles

Pour le dimère **2a**, le nombre des signaux correspondant aux chaînes isobutyles dépend de la rotation R_1 des diisobutylamines et de celle R_2 entre les heptazines. Le signal de la chaîne butyle est quant à lui indépendant de ces rotations. Les n_{isobutyl} attendus selon les différents cas pour **2a** sont reportés Tableau 20.

Cas	n_{isobutyl} (intégration)
R_1, R_2 libres (1,2,3,4)	1 (4)
R_1 libre R_2 bloquée (1,2)≠(3,4)	2 (2,2)
R_1 bloquée R_2 libre (1,4)≠(2,3)	2 (2,2)
R_1, R_2 bloquées (1)≠(2)≠(3)≠(4)	4 (1,1,1,1)

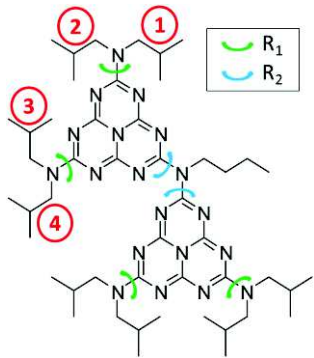


Tableau 20 : nombres de chaînes isobutyles non-équivalentes et intégrations attendus pour les groupes isobutyles de **2a** et **3**, en fonction de la rotation des liaisons

Pour le trimère **3**, une différence importante apparaît par rapport au dimère **2a** : si la rotation entre heptazine R_2 est bloquée, alors il existe deux conformations pour le trimère : soit toutes les chaînes butyles sont du même côté, soit elles sont opposées. Le nombre de chaînes isobutyles non-équivalentes observés pour **3** va ainsi donner des informations sur la rotation entre les unités heptazine. Dans tous les cas, la diisobutylamine portée par l'heptazine centrale aura des déplacements chimiques distincts de celles portées par les heptazines périphériques. Les n_{isobutyl} attendus selon les différents cas pour **3** sont reportés Tableau 21.

Nous avons vu que le nombre de signaux RMN des monomères et des oligomères est dépendant de leur dynamique moléculaire. Nous allons maintenant étudier leurs spectres ^1H et ^{13}C expérimentaux à température ambiante, en nous aidant des considérations qui viennent d'être décrites, pour déterminer la nature libre ou non des rotations.

Cas /conformation	n_{isobutyl} (intégration)	
	α	β
R_1, R_2 libres (1,2,3,4,7,8,9,10) ≠(5,6)	2 (8,2)	
R_1 bloquée R_2 libre (1,4,7,10)≠(2,3,8,9) ≠(5,6)	3 (4,4,2)	
R_1 libre R_2 bloquée	3 (4,4,2) (1,2,9,10) ≠(3,4,7,8)≠(5,6)	5 (2,2,2,2,2) (1,2)≠(3,4) ≠(5,6)≠(7,8)≠(9,10)
R_1, R_2 bloquées	5 (2,2,2,2,2) (1,10)≠(2,9) ≠(3,8)≠(4,7)≠(5,6)	10 (10 x 1) (1)≠(2)≠(3)≠(4)≠(5) ≠(6)≠(7)≠(8)≠(9)≠(10)

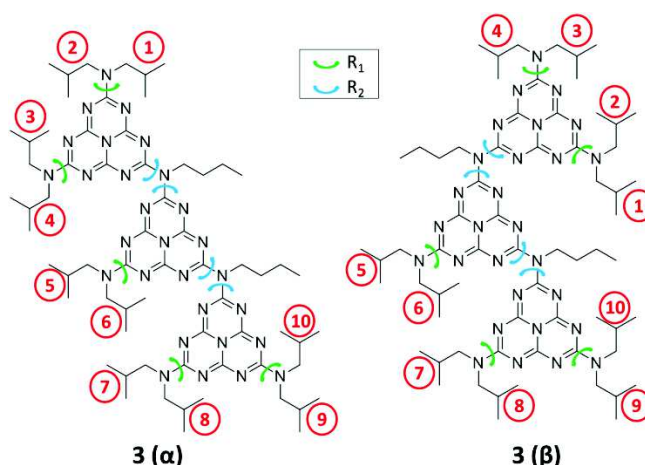


Tableau 21 : nombres de chaînes isobutyles non-équivalentes et intégrations attendus pour les groupes isobutyles de **3** en fonction de la rotation des liaisons, pour les trois conformations accessibles

3.2 Spectres RMN à température ambiante

3.2.1 Données expérimentales

Monomères

Les spectres RMN proton et carbone 13 du monomère **1a** sont représentés Figure 29. En ^1H , le spectre est composé de trois massifs : un doublet à 3,52 ppm ($J=7,6$ Hz), un nonuplet à 2,20 ppm ($J=6,9$ Hz) et un doublet à 0,89 ppm ($J=6,7$ Hz). Les intégrations et les multiplicités des signaux sont identiques à celles observées pour les chaînes alkyles de la diisobutylamine, ce qui permet de réaliser les attributions. Une différence est observée au niveau des déplacements chimiques, un déblindage plus important pour les hydrogènes les plus proches du cœur heptazine étant observé par rapport à la diisobutylamine (+1 ppm CH_2 , +0,4 ppm pour CH et -0,1 ppm pour CH_3). En ^{13}C , les déplacements chimiques des carbones des chaînes isobutyles sont similaires à ceux de la diisobutylamine, ce qui permet leur attribution : CH_2 à 55,1 ppm (contre 58,3 ppm pour la diisobutylamine), CH à 27,7 ppm (28,3 ppm) et CH_3 à 20,5 ppm (20,7 ppm). Les carbones du cycle heptazine peuvent quant à eux être attribués grâce aux données de la littérature concernant le melem et d'autres monomères d'heptazine^{[6], [18]}. Leurs signaux sont situés à 165,0 (C_{ext}) et 156,0 ppm (C_{cyc}).

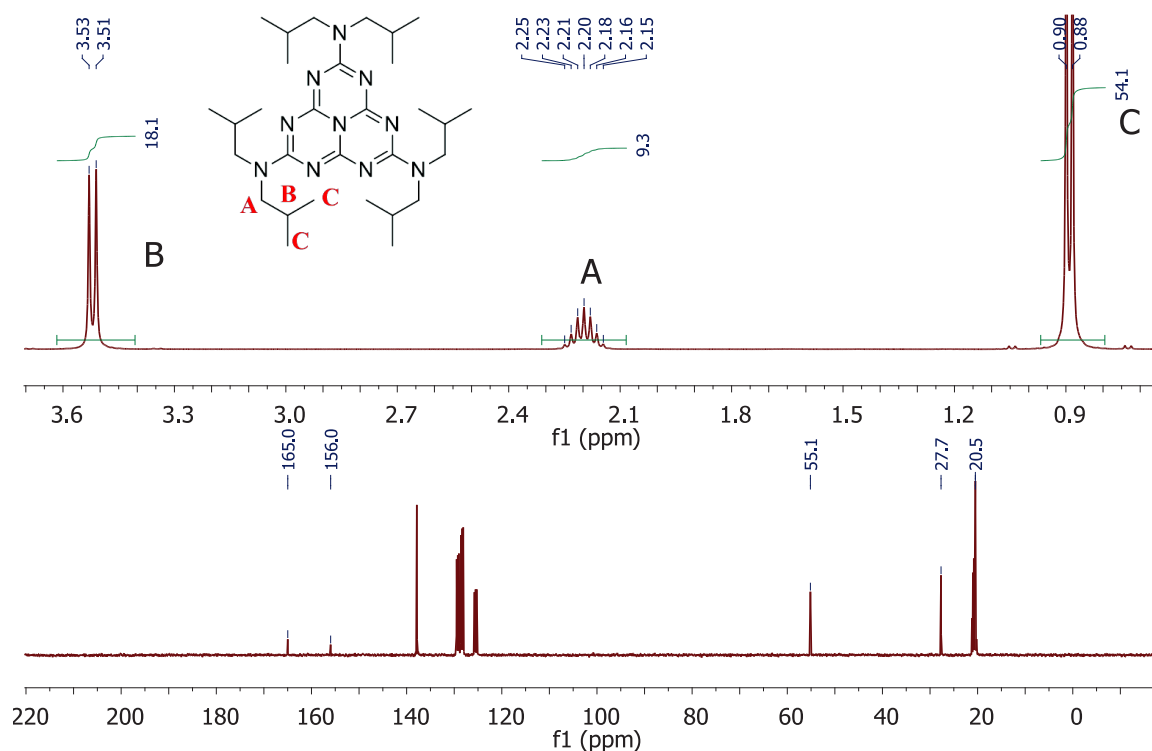
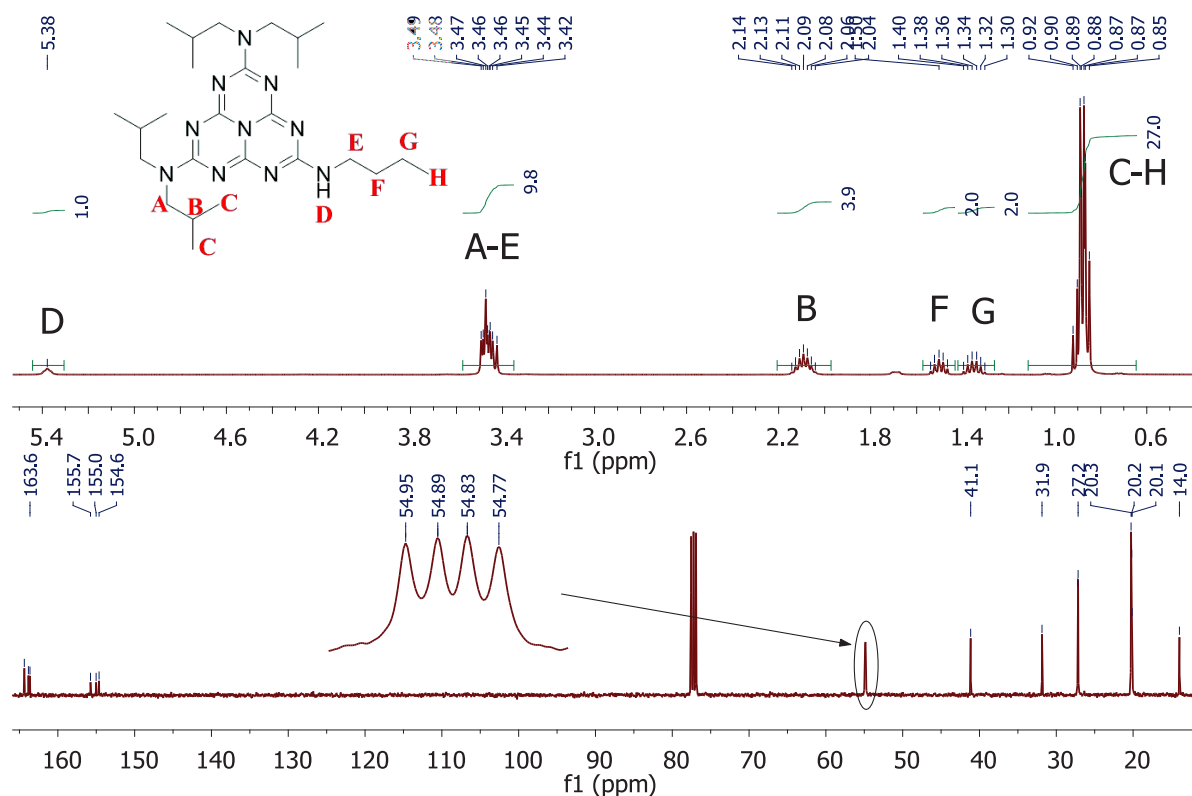


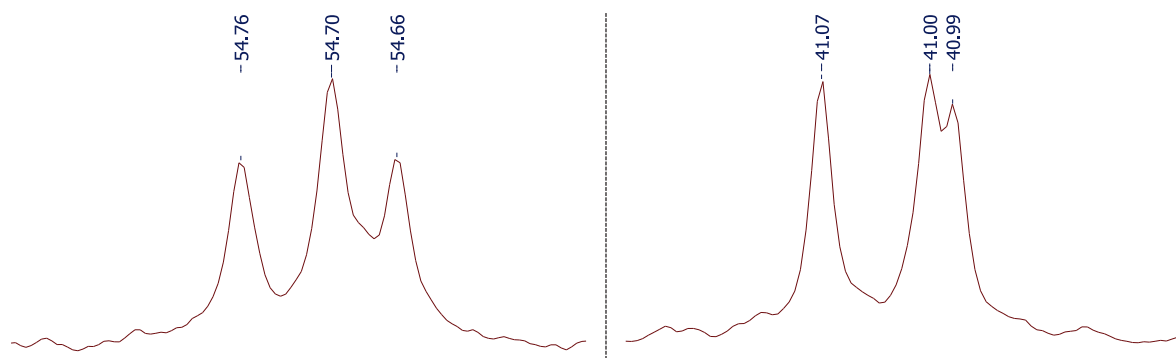
Figure 29 : spectres RMN ^1H (haut) et ^{13}C (bas) de **1a** dans toluène- d_8

Pour le monomère **1b**, substitué par deux diisobutylamines et un chlore, le spectre ^1H est similaire à celui de **1a**, à une exception près : tous les signaux, correspondant aux chaînes isobutyles sont dédoublés. Ceci est le signe que la rotation R_1 des groupes diisobutylamines est bloquée à température ambiante. Les signaux des CH_2 sont situés à 3,47 et 3,46 ppm, ceux des CH à 2,10 et 2,07 ppm et ceux des CH_3 à 0,89 et 0,86 ppm. Le même phénomène de dédoublement est observé sur le spectre ^{13}C , avec un écart entre chaque pic correspondant aux carbones des isobutyles de 0,05 ppm pour CH_2 , 0,19 ppm pour CH et 0,16 ppm pour CH_3 . Les déplacements chimiques moyens de ces carbones sont aussi similaires à ceux du monomère **1a** : 55,3 27,2 et 20,1 ppm. Pour les carbones de l'heptazine, les signaux sont à 171,6 ($\text{C}_{\text{ext-Cl}}$), 163,2 (C_{ext}), 155,2 et 154,2 ppm (C_{cyc}). Les spectres de **1e**, substitué par deux diisobutylamines et un NH_2 , sont aussi similaires, mais on note une différence pour le signal ^1H des hydrogènes du groupe amino à 6,53 ppm.

Dans le cas du monomère **1c** (Figure 30), substitué par deux diisobutylamines et une n-butylamine, le signal ^{13}C est le plus simple à exploiter. L'insert sur le spectre ^{13}C représente le signal correspondant au CH_2 de la diisobutylamine, qui prend la forme de 4 pics d'intensités égales, espacés de 0,06 ppm. Si on se réfère aux considérations de symétrie du Tableau 18, cela montre que les rotations des groupes diisobutylamine et n-butylamine sont donc bloqués à température ambiante. Pour CH , seul un dédoublement est apparent (écart 0,05 ppm), et pour CH_3 plusieurs pics sont présents, mais il n'est pas possible de les différencier du signal du carbone F de la chaîne butyle. Les signaux de la chaîne butyle sont d'ailleurs tous sous la forme de pics uniques, car il n'y a qu'une seule conformation possible. Les déplacements chimiques moyens sont similaires à ceux observés pour les amines seules : les trois signaux correspondants aux isobutyles sont situés à des déplacements chimiques similaires aux monomères **1a** et **1b** (54,8, 27,2 et 20,2 ppm), et ceux de la chaîne n-butyle sont situés à 41,1, 31,9, 20,2 (superposition avec le signal du CH_3 des isobutyles) et 14,0 ppm. Pour les carbones des heptazines, deux groupes de trois pics sont observés : 155,7, 155,0, 154,6 (C_{cyc}) et 164,4, 163,8, 163,6 ppm (C_{ext}). En ^1H la présence de plusieurs conformations se traduit par une complexification des signaux correspondants aux chaînes isobutyles, et il n'est pas possible de déterminer avec précision les multiplicités. Les déplacements chimiques moyens des isobutyles sont similaires à ceux observés pour les monomères **1a** et **1b** (3,46, 2,09 et 0,88 ppm). Pour la chaîne n-butyle, les signaux de D et G sont superposés avec ceux de A et C des isobutyles respectivement, tandis que les deux CH_2 centraux E et F sont séparés (1,50 et 1,35 ppm). Les multiplicités de ces deux derniers massifs correspondent à celles de la n-butylamine seule, aucun dédoublement n'est observé, pour les mêmes raisons qu'en ^{13}C . Enfin, un signal d'intégration 1 apparaît à 5,38 ppm, attribué à l'hydrogène porté par l'azote périphérique.


 Figure 30 : spectre RMN ^1H (haut) et ^{13}C (bas) de **1c** dans CDCl_3

Pour le monomère **1d**, les déplacements ^{13}C moyens sont similaires à ceux de **1c** pour les chaînes alkyles : 54,7, 41,0, 31,6, 26,9, 20,0 et 13,8 ppm, les attributions sont donc identiques. La Figure 31 représente les signaux correspondants au CH_2 de la diisobutylamine et au CH_2 relié à l'azote de la chaîne butyle. Ceux-ci prennent la forme de trois pics d'intensités différentes. En se référant au Tableau 18, on remarque que cela est dû à l'existence de trois conformations différentes de **1d**, dont l'existence est liée au blocage des rotations des groupes diisobutylamine et n-butylamine. Pour les carbones des heptazines, deux groupes de cinq pics sont observés : 164,1-163,1 (C_{ext}) et 156,5-154,5 ppm (C_{cyc}).


 Figure 31 : signaux RMN ^{13}C correspondant au CH_2 des isobutyles (gauche) et au N-CH_2 de la chaîne butyle (droite) de **1c**

Les déplacements chimiques moyens ^1H sont similaires à ceux de **1c**, mais les signaux prennent une forme complexe à cause des différentes conformations. Un signal d'intégration 2 autour de 5,65 ppm confirme l'attribution faite pour **1c** aux hydrogènes portés par les azotes périphériques. La Figure 32 présente le signal correspondant à ces hydrogènes, qui peut être décomposé en trois triplets, ce qui implique un couplage avec les hydrogènes de CH_2 voisins (3J 5,8 Hz). Les différences d'intégration entre ces massifs montrent que certaines conformations sont privilégiées les unes par rapport aux autres. Le faible élargissement de ces pics est le signe d'un échange lent avec les molécules d'eau résiduelles du solvant. Il serait intéressant de confirmer ces attributions en réalisant des expériences en présence de D_2O , afin de vérifier la disparition de ce signal.

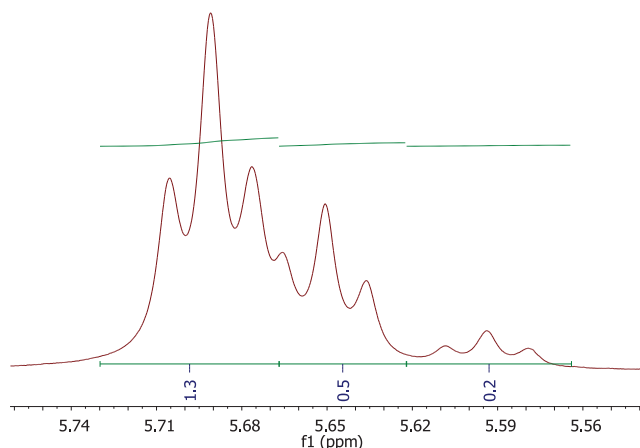


Figure 32 : Signal ^1H correspondant aux NH de **1d**

Dimères

Le spectre du dimère **2b**, avec un hydrogène sur l'azote pontant, est représenté Figure 33. Les signaux ^1H et ^{13}C des isobutyles sont dédoublés, ce qui signifie que comme pour les monomères, les rotations des groupes diisobutylamine sont bloquées à température ambiante. Aucun dédoublement supplémentaire lié à une rotation bloquée entre heptazine n'est observé. Les chaînes isobutyles sont présentes à des déplacements chimiques moyens similaires à ceux des monomères en ^1H (3,46, 2,10 et 0,87 ppm) et en ^{13}C (55,1, 27,1 et 20,2 ppm). Le signal ^1H de l'hydrogène de l'azote pontant est à 7,38 ppm. Les signaux des carbones des heptazines sont scindés comme pour les monomères en deux groupes à 163,4, 163,4 (C_{ext}) et 156,0, 154,4 ppm (C_{cyc}).

Pour le dimère **2a**, la différence avec **2b** provient de la présence d'une chaîne n-butyle à la place de l'hydrogène sur l'azote pontant. Les signaux des isobutyles sont, similaires en ^1H (3,48, 2,23 et 0,92 ppm) et ^{13}C (55,1, 27,1 et 19,9 ppm). Les déplacements des carbones des heptazines sont de 167,8 (C_{bdg}), 163,9 (C_{ext}), 156,4 (C_{cyc}) et 155,1 ppm (C_{cyc}). Les signaux de la chaîne n-butyle sont quant à eux à 4,32, 1,93, 1,35 et 0,95 ppm en ^1H et à 47,6, 31,4, 20,0 et 13,8 ppm en ^{13}C .

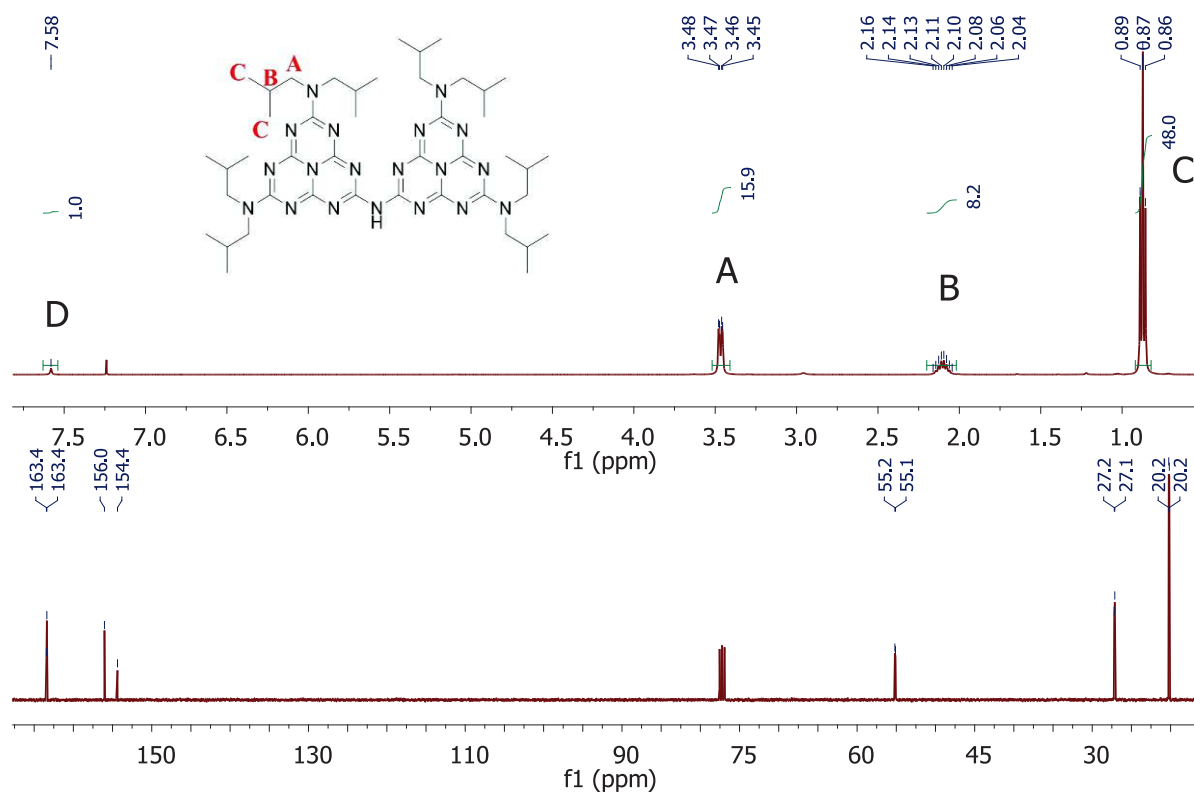


Figure 33 : spectre RMN ^1H (haut) et ^{13}C (bas) de 2b dans CDCl_3

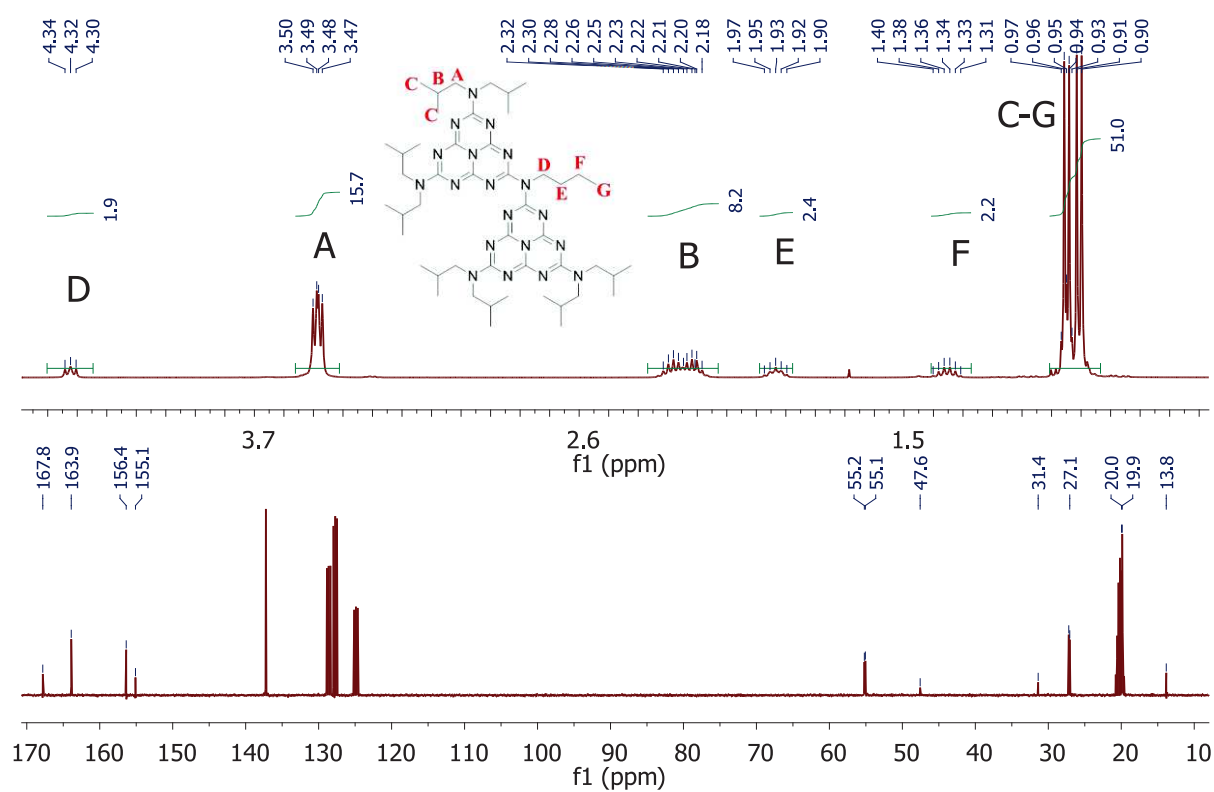


Figure 34 : spectre RMN ^1H (haut) et ^{13}C (bas) de 2a dans toluène-d_8

Trimère

Pour le trimère **3**, les spectres RMN présentent une grande similitude avec celui du dimère **2a**. Le fait qu'aucun dédoublement supplémentaire ne soit observé et que les deux chaînes n-butyle soient équivalentes montre (Tableau 21) que la rotation entre les carbones des heptazines et les azotes pontants sont libres à température ambiante. Des expériences supplémentaires de RMN bidimensionnelle ont été effectuées afin de vérifier les attributions. Le spectre TOCSY (Figure 36) permet de vérifier l'attribution ^1H réalisée pour les chaînes isobutyles et butyles, et le spectre de corrélation ^1H - ^{13}C g-HSQC (Figure 37) confirme les attributions pour chaque pic en ^{13}C . On note néanmoins la présence de massifs de plus faibles intensités aux mêmes déplacements chimiques que ceux des isobutyles en ^1H et en ^{13}C . Les analyses RMN bidimensionnelles montrent que ces signaux correspondent à un groupement diisobutylamine, très probablement celui situé sur l'heptazine centrale du trimère.

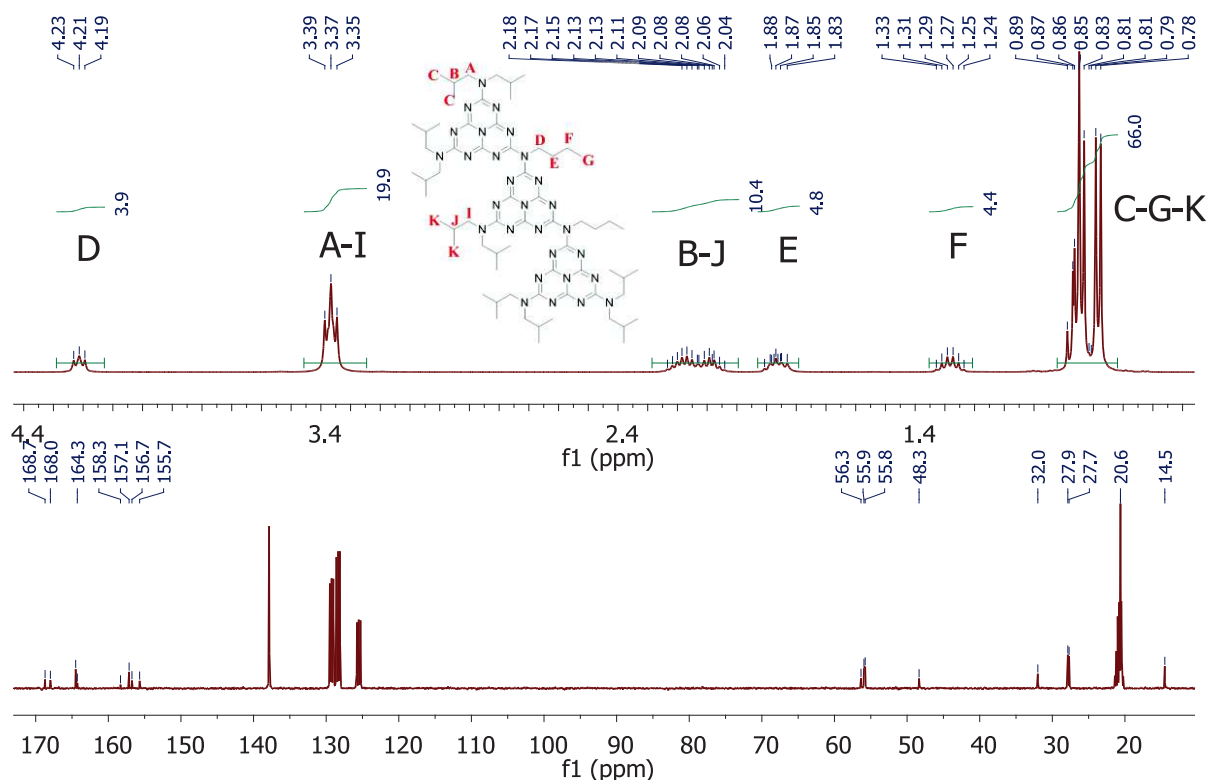


Figure 35 : spectre RMN ^1H (gauche) et ^{13}C (droite) de **3** dans toluène- d_8

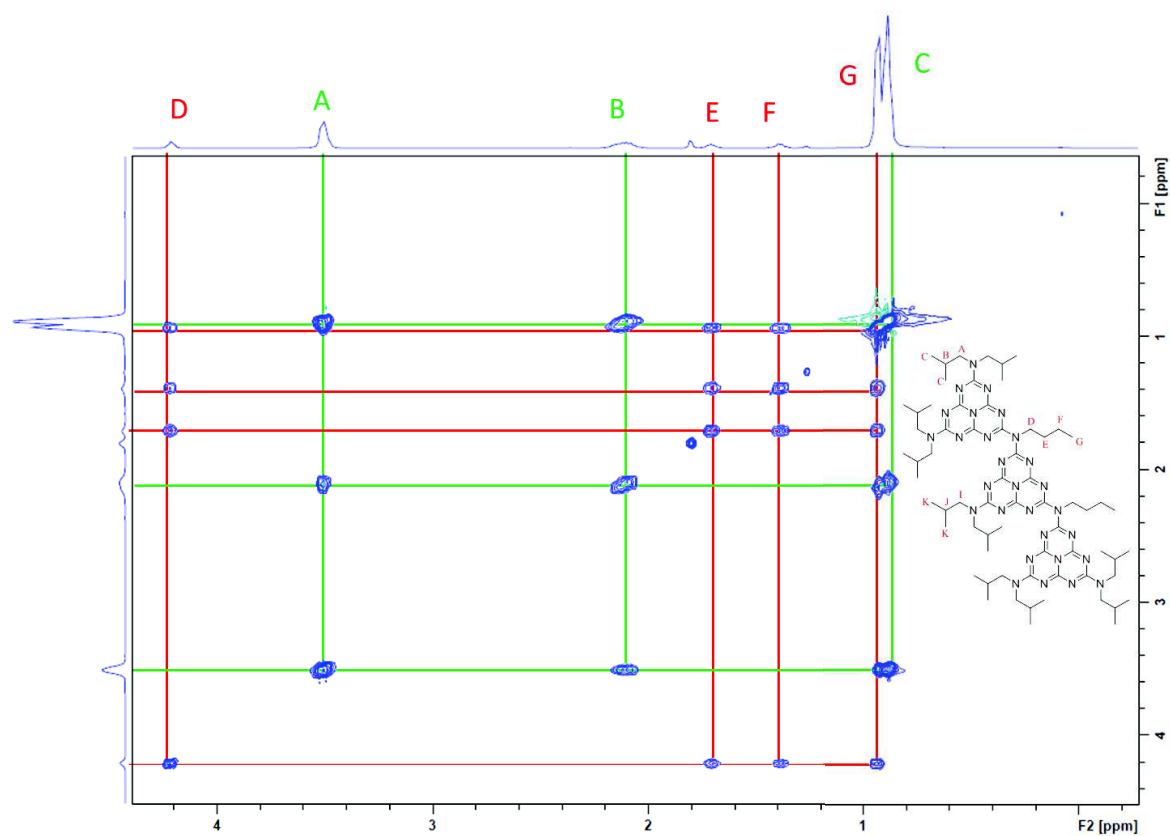


Figure 36 : spectre de corrélation TOCSY (^1H - ^1H) de 3 et attributions

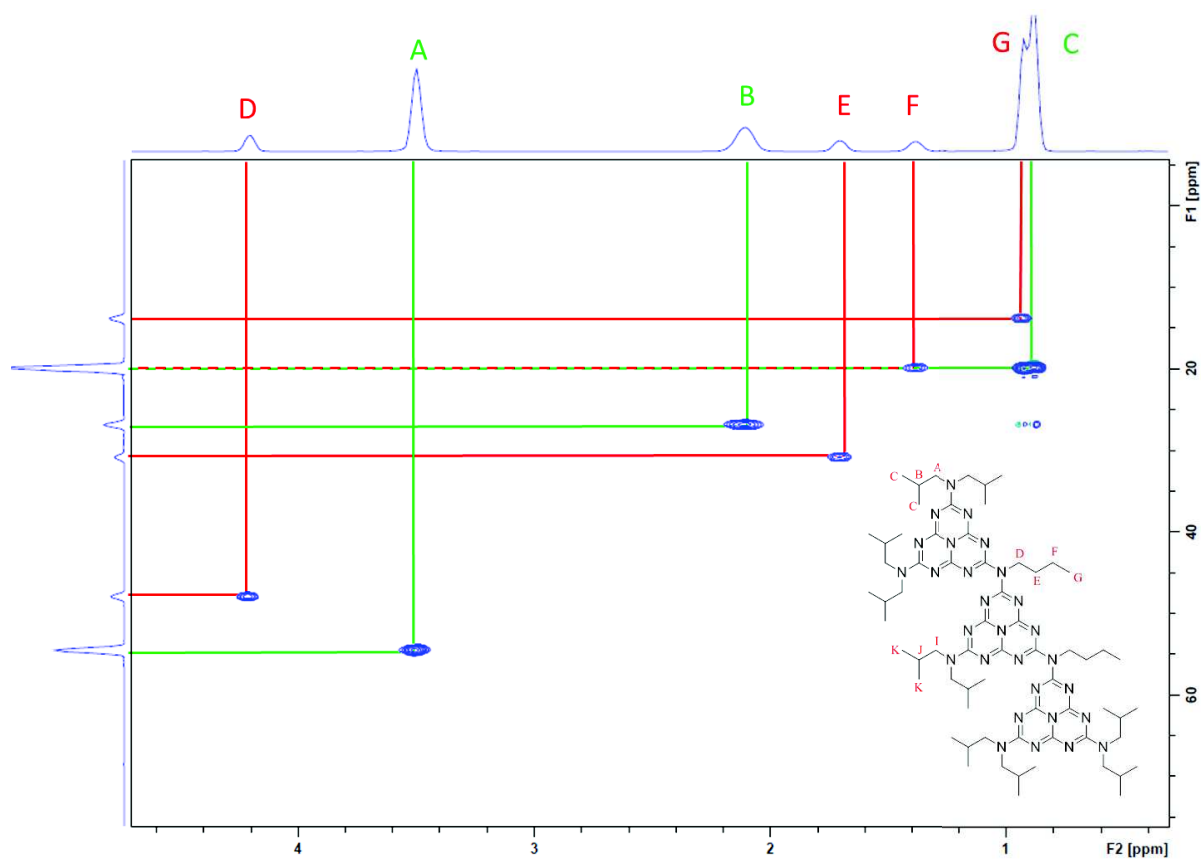


Figure 37 : spectre de corrélation g-HSQC de 3 et attributions

3.2.2 Résumé et analyse des attributions ^1H et ^{13}C

Premièrement, la comparaison avec les valeurs obtenues pour le monomère **1a** (dans le toluène- d_8) à celles du monomère substitué par des groupes diéthylamine^[1] (dans CDCl_3), de structure similaire, montre des déplacements chimiques et des constantes de couplage proches :

- ^1H : 3,40 (3J 7,6 Hz), 2,08 (6,9 Hz), 0,77 (6,7 Hz) contre 3,67 (7,1 Hz), 1,15 (7,1 Hz) ppm.
- ^{13}C : 165,0, 156,0, 55,1, 27,7, 20,5 contre 162,4 155,0, 41,17, 13,31 ppm.

L'étude des spectres RMN ^1H et ^{13}C montre que pour les monomères dissymétriques plusieurs signaux différents sont observés pour les groupes périphériques diisobutylamine et n-butylamine. Ceci montre que les rotations de ces groupes sont bloquées à température ambiante.

Les chaînes alkyles ont des déplacements chimiques ^1H et ^{13}C proches de ceux des amines correspondantes seules en solution. Un déblindage supplémentaire est néanmoins observé en ^1H pour les atomes les plus proches de l'heptazine. Pour les dimères et le trimère, les atomes des groupes pontants subissent un déplacement chimique supplémentaire par rapport aux monomères : les hydrogènes du premier carbone de la chaîne butyle passent de 3,46 ppm environ pour **1c** à 4,32 ppm pour **2a**, soit un déblindage de 0,86 ppm. Ceci est similaire à la différence de 0,85 ppm observée entre l'hydrogène du NH_2 de **1e** (6,53 ppm) et celui du NH de **2b** (7,38 ppm). Le déblindage entre **1c** et **2a** est aussi visible en ^{13}C , le signal du premier carbone passant de 41,1 à 47,6 ppm.

Les carbones des heptazines possèdent une signature caractéristique dans la région 150-170 ppm. La Figure 38 représente l'ensemble des déplacements chimiques mesurés pour ces carbones pour les monomères (à l'exception de **1b** qui porte un chlore) et les oligomères **2a**, **2b** et **3**. Les déplacements chimiques ^{13}C sont différents entre carbones externes (C_{ext} et C_{bdg}) et internes (C_{cyc}). On remarque que les déplacements chimiques des carbones externes ont une plus grande variabilité de déplacements chimiques que les carbones internes ; ils possèdent une plus grande sensibilité à la nature du groupement (fort déblindage pour le carbone lié à un chlore de **1b**, $\delta=171,6$ ppm), mais la présence d'une liaison entre heptazine produit aussi une différence. Pour **2b**, cette différence est faible (tous les C_{ext} ont quasiment le même déplacement chimique), alors que pour **2a** et **3**, la liaison entre les unités heptazine induit un décalage supplémentaire des pics des carbones C_{bdg} (167,8 ppm pour **2a**, 168,0 et 168,7 ppm pour **3**). Ceci s'explique par l'effet électrodonneur de la chaîne butyle pontante.

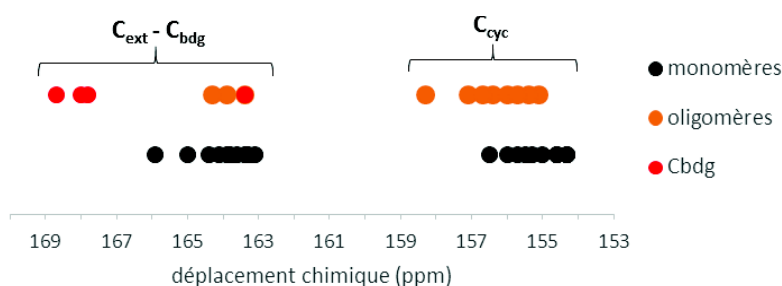


Figure 38 : déplacements RMN ^{13}C correspondant au cycle heptazine pour les monomères (**1a**, **1c**, **1d**, **1e**) et les oligomères (**2a**, **2b**, **3**)

Il est possible de comparer ces déplacements chimiques à ceux obtenues en RMN CP-MAS¹³C solide pour le gCN^[19] (Figure 39). Deux massifs sont observés : un vers 157 ppm, correspondant au C_{cyc} ; l'autre vers 164 ppm, décomposable en deux pics correspondant au C_{ext} à 163 ppm et au C_{bdg} à 165 ppm. Ces attributions sont appuyées par des calculs DFT menés dans l'article correspondant. Comme pour les molécules synthétisées, la zone correspondant aux carbones externes a une gamme de déplacements chimiques plus importante que celle correspondant aux carbones internes. La plus grande sensibilité des déplacements chimiques des carbones externes des heptazines vis-à-vis de leurs environnements en font de bons indicateurs dans le cadre de l'étude du gCN. En effet, l'analyse des déplacements chimiques dans cette zone peut donner une indication sur la nature des groupements périphériques (NH₂ terminal, NH pont « linéaire », N « embranchement ») et par conséquent du degré de condensation du gCN.

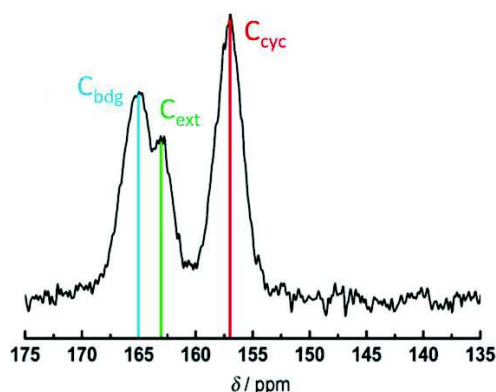


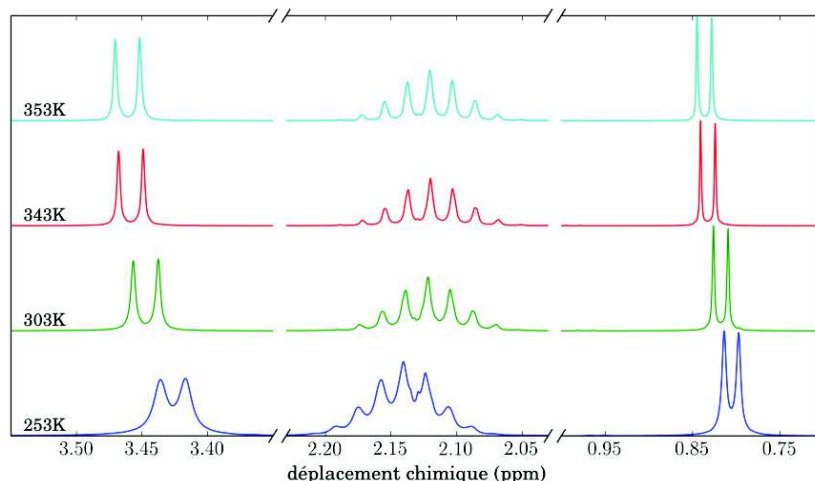
Figure 39 : spectre RMN CP-MAS ¹³C solide du melon^[16]

3.3 Changement de conformation

Afin d'évaluer l'énergie d'activation de la rotation de la liaison entre azote périphérique N_{ext} et carbone C_{ext} du cycle heptazine, il est possible de réaliser des expériences de RMN à température variable. Les spectres RMN ¹H 400MHz et ¹³C 100MHz de **1a**, **2a** et **3** sont mesurés, de 223 K à 353 K (-50 à 80°C, limites instrumentales), avec un pas de 10 K.

Monomère 1a

Pour **1a**, comme attendu pour des raisons de symétrie, aucun dédoublement n'est observé quelle que soit la température sur les signaux ¹H (Figure 40) et ¹³C (non représenté). Seuls de faibles décalages de déplacements chimiques (0,01-0,02 ppm) sont visibles en ¹H entre 253 et 353 K.

Figure 40 : évolution du signal RMN ^1H normalisé de **1a** en fonction de la température

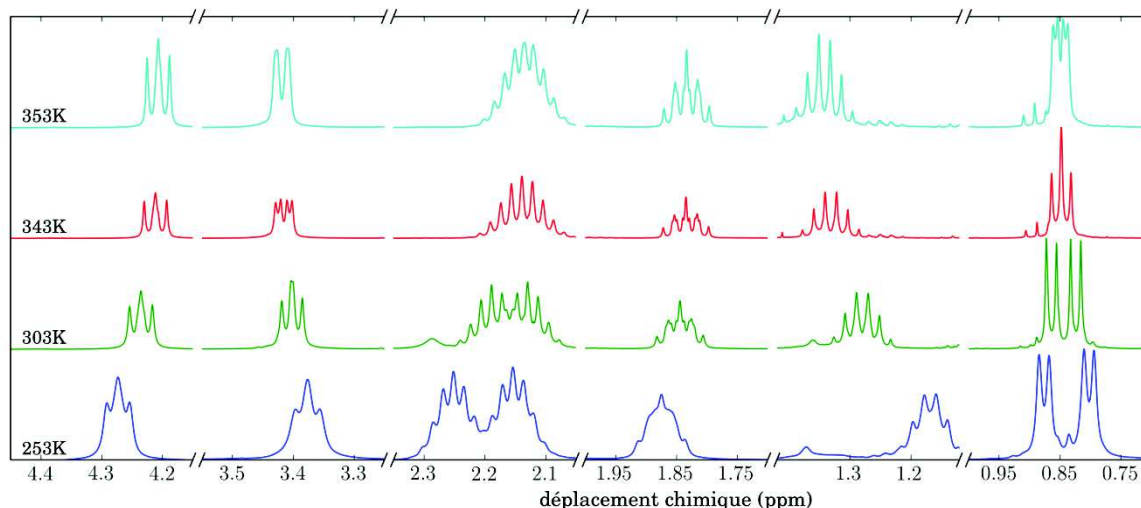
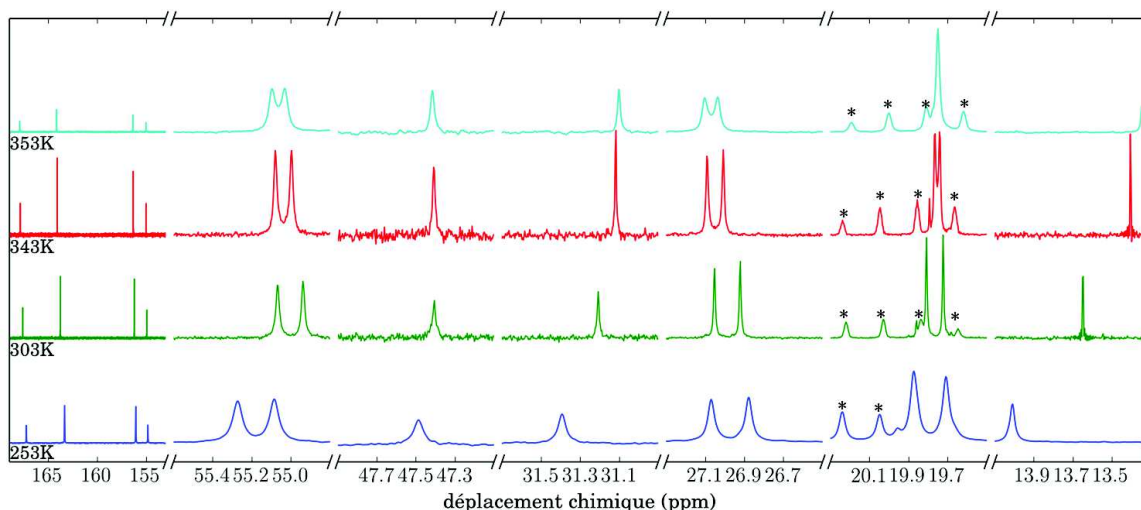
Dimère **2a**

Pour **2a**, l'évolution du signal ^1H est donnée Figure 41. Pour rappel, l'attribution des signaux des groupements isobutyles sont les suivants : CH_2 (3,4 ppm), CH (2,2 ppm) et CH_3 (0,85 ppm). A basse température ces signaux sont dédoublés et se rapprochent lors de l'augmentation de la température jusqu'à 353 K où il y a coalescence des doublets des CH_2 de la chaîne isobutyle. L'évolution du spectre ^{13}C est donnée Figure 42. Les signaux du cœur heptazine ne subissent aucune variation de déplacement chimique avec la température, et ne sont pas dédoublés. C'est aussi le cas, des signaux de la chaîne *n*-butyle pontante. A l'opposé, les pics correspondants aux groupes isobutyles sont dédoublés, et on observe un rapprochement des pics en augmentant la température, avec une coalescence pour les deux pics correspondants aux CH_3 à 353K.

Nous allons à présent aborder la question du lien entre la coalescence et l'énergie d'activation. Pour plus de précisions sur la théorie et les outils disponibles, on pourra se référer au développement proposé en Annexes. La forme du signal dépend de la constante d'échange entre les deux positions. Pour un échange lent, deux signaux distincts sont observés. Quand la vitesse de l'échange augmente, les signaux s'élargissent, coalescent, puis pour des vitesses élevées, un seul signal est observé. Il est possible, en connaissant la forme des signaux attendus, de remonter à la constante d'échange à chaque température, ce qui donne accès aux énergies d'activation des changements de conformation. Cependant, l'utilisation de la méthode analytique complète pour la détermination de la constante d'échange à chaque température, à l'aide du logiciel TopSpin de Bruker, ne s'est pas révélée applicable. En effet, l'utilisation de cette méthode suppose que l'écart entre les deux sites $\delta\nu$ reste constant, avec seulement un élargissement des pics lorsque la constante de vitesse augmente. Or, dans le cas du dimère **2a**, les deux massifs se rapprochent, sans élargissement notable. Afin d'obtenir une estimation, il est possible de considérer la température de coalescence des signaux T_c . L'équation d'Eyring permet alors le calcul de l'énergie libre d'activation :

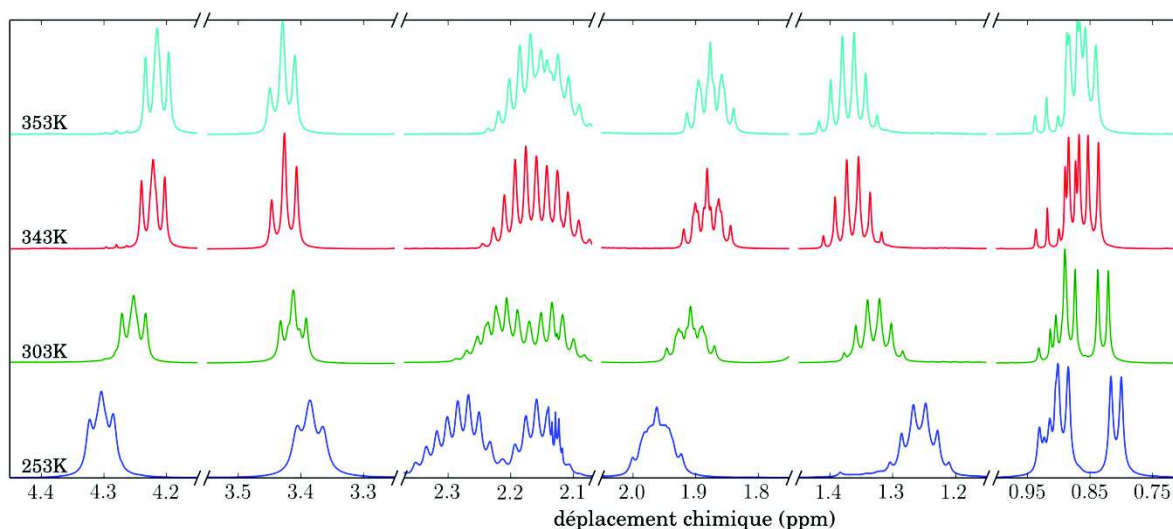
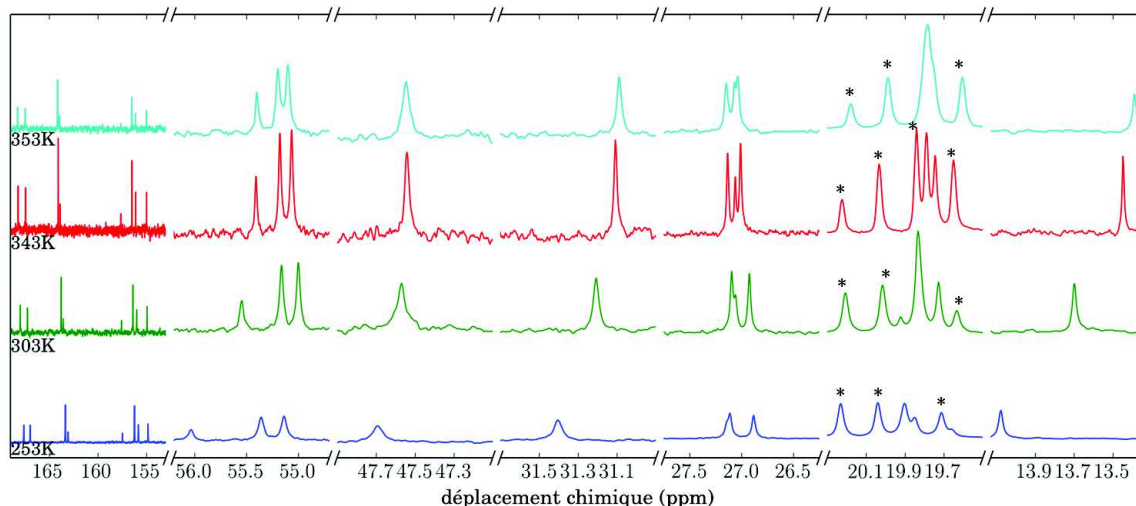
$$\Delta G^\ddagger (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}) = 1,914 \cdot 10^{-2} \cdot T_c [9,972 + \log\left(\frac{T_c}{\delta\nu}\right)]$$

L'écart de déplacement chimique $\delta\nu$ est mesuré sur le spectre enregistré à la plus basse température. Pour **2a**, une énergie libre d'activation de $78 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ est obtenue pour les CH_2 grâce au spectre ^1H , et de $89 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ pour les CH_3 grâce au spectre ^{13}C . Aucune autre coalescence n'est visible dans la gamme de température étudiée. La moyenne de ces deux valeurs est de $84 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$.

Figure 41 : évolution du signal RMN ^1H normalisé de **2a** en fonction de la températureFigure 42 : évolution du signal RMN ^{13}C normalisé de **2a** en fonction de la température (*toluène- d_8)

Trimère 3

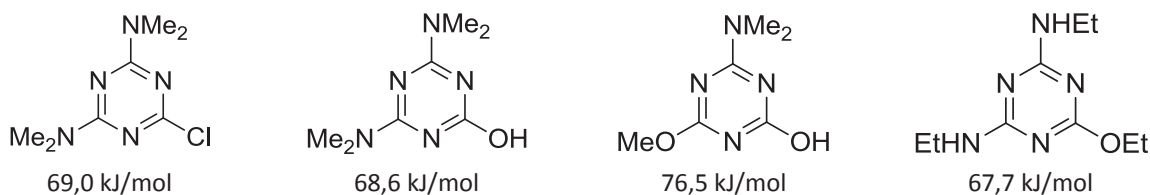
Les spectres ^1H en température obtenus pour le trimère **3** (Figure 43) montrent qu'à basse température le comportement est identique à celui du dimère **2a**. Le fait que les signaux de la chaîne butyle ne subissent pas de dédoublement dans le cas du trimère confirme la libre rotation entre les heptazines même à basse température. Lors de l'augmentation de la température, les massifs se rapprochent, sans toutefois coalescer dans la gamme de température étudiée. Pour les spectres ^{13}C , donnés en Figure 44, le comportement est aussi le même que celui rencontré pour le dimère **2a**. Cependant, on note la présence de trois pics pour chaque massif des isobutyles. Deux pics représentent les carbones des chaînes isobutyles situées sur les heptazines latérales, et le pic de moindre intensité ceux des chaînes de l'heptazine centrale. Ce dernier pic subit une variation de déplacement chimique pour le carbone du CH_2 , de 0,5 ppm environ, signe d'une modification des équilibres conformationnels avec la température.

Figure 43: évolution du signal RMN ^1H normalisé de **3** en fonction de la températureFigure 44 : évolution du signal RMN ^{13}C normalisé de **3** en fonction de la température (*toluène- d_8)

Bilan des expériences de RMN à température variable

Plusieurs signaux ^1H et ^{13}C différents correspondants aux isobutyles sont mesurés à température ambiante. Ceci est dû au blocage de la rotation autour de l'axe $\text{C}_{\text{ext}}\text{-N}_{\text{ext}}$. La liaison entre heptazine semble quant à elle en libre rotation pour **2a**, **2b** et **3**, aucun dédoublement supplémentaire n'étant observé. Ces interprétations sont corroborées par des calculs DFT présentés dans le chapitre 4. Les valeurs des barrières énergétiques calculées pour **2a**, en moyenne de 84 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, sont similaires à celle de 90 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ mesurée par la même méthode dans le DMSO pour des groupements éthyles d'un monomère portant deux substituants diéthylamine et un diphenylamine^[2].

L'analogie entre nos molécules d'heptazine et leurs analogues en série triazine peut être faite. En effet, des barrières similaires ont été mesurées en RMN pour des triazines substituées par des amines primaires et secondaires^[20]. Quelques exemples sont donnés Figure 45. Ceci permet de montrer que l'origine du blocage de la rotation $\text{C}_{\text{ext}}\text{-N}_{\text{ext}}$ est intrinsèque au cycle triazine et notamment un caractère partiel de liaison double de la liaison $\text{C}_{\text{ext}}\text{-N}_{\text{ext}}$, due à la délocalisation du doublet de l'azote périphérique sur le cycle conjugué.

Figure 45 : valeurs de ΔG^\ddagger mesurées pour des dérivés triazine^[20]

3.4 Aromaticité des oligomères

3.4.1 Généralités

Le déblindage supplémentaire par rapport aux déplacements chimiques des amines seules (diisobutylamine, n-butylamine), observé pour les hydrogènes proches du cœur heptazine soulève l'interrogation de l'aromaticité des molécules étudiées. D'après la règle de Hückel, un système est aromatique s'il est plan et possède $4n+2$ électrons dans des doubles liaisons formant un système cyclique, et anti-aromatique si le nombre d'électrons est de $4n$.

Cependant, cette règle n'est pas vérifiée pour tous les composés polycycliques avec des cycles accolés. Elle est donc inapplicable telle quelle au cycle heptazine C_6N_7 . En effet, 12 électrons π sont disponibles sur le cycle extérieur, et l'azote central (hybridé sp^2) porte aussi un doublet non liant dans une orbitale $2p_z$, qui est donc potentiellement disponible pour la délocalisation. De la délocalisation de ce doublet dépend donc la nature aromatique ou anti-aromatique du cycle heptazine.

La notion d'aromaticité est encore âprement discutée, et reste loin de faire consensus^{[21], [22]}. Les principaux critères utilisés pour la détermination de l'aromaticité d'une molécule sont des critères structuraux^{[23], [24]}, des critères d'énergie^[21], des critères électroniques^{[25]–[27]} et des critères magnétiques^{[28], [29]}. Ce dernier critère est l'un des plus utilisés pour la détermination de l'aromaticité. En effet, pour une molécule aromatique contenant des électrons délocalisés sur un cycle, l'application d'un champ magnétique B_0 perpendiculaire au plan de la molécule induit un courant de cycle dit diatropique, et la création d'un champ magnétique local B_1 de sens opposé à B_0 à l'intérieur du cycle. Ce comportement est similaire à une boucle métallique contenant elle aussi des électrons délocalisés. Dans le cas d'une molécule anti-aromatique, le sens du courant est inversé, il est alors dit paratropique, et le sens de B_1 est aussi inversé.

Différentes méthodes expérimentales et théoriques sont alors disponibles pour évaluer l'aromaticité selon le critère magnétique. Au niveau expérimental, il est possible d'utiliser les déplacements chimiques obtenus en RMN^{[30]–[33]}. En effet, dans le cas d'une molécule aromatique, un déblindage des atomes situés à l'extérieur du cycle (B_0 et B_1 dans le même sens) et un blindage des atomes situés à l'intérieur (B_0 et B_1 de sens opposés) seront observés. Dans le cas d'une molécule anti-aromatique, les comportements sont opposés : blindage à l'extérieur et déblindage à l'intérieur du cycle. Cet effet est visible sur le [18] annulène (Figure 46a), molécule aromatique pour laquelle les hydrogènes extérieurs sont fortement déblindés ($\delta = 9$ ppm) et ceux situés à l'intérieur fortement blindés ($\delta = -3$ ppm)^[33], alors que pour le dianion du [18] annulène (Figure 46b, $20 e^-$), les protons internes sont fortement déblindés (29,5 et 28,1 ppm) tandis que les protons externes sont blindés (-1,1 ppm)^[34].

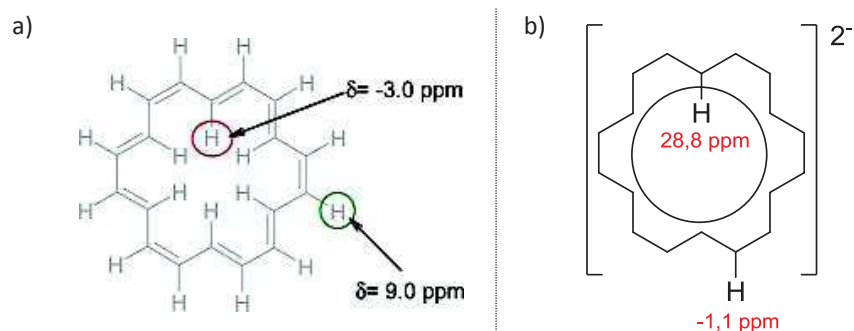


Figure 46 : a) déplacements chimiques des hydrogènes du [18] annulène^[33]
b) déplacements chimiques des hydrogènes du dianion du [18] annulène^[34]

Au niveau théorique, la méthode NICS (Nucleus Independent Chemical Shift) est très utilisée dans la détermination de l'aromaticité^[35]. Dans cette méthode, un atome « fantôme » (pas de noyau ni de fonction d'onde) est placé à différents points de l'espace, et le déplacement chimique RMN est alors calculé par les procédures numériques classiques (GIAO par exemple), ce qui permet de connaître l'environnement magnétique de l'atome. La méthode CDA (Current Density Analysis), qui permet la visualisation des courants de cycle sous formes de flèches, peut aussi apporter des informations intéressantes^[36].

3.4.2 Cycle heptazine

Méthode NICS

On s'intéresse alors à l'aromaticité du cycle heptazine selon le critère magnétique. Une étude théorique de Yang et al. utilisant cette technique a porté spécifiquement sur le caractère aromatique de la s-heptazine, ainsi que d'analogues et de dérivés (substituants NH_2 , NHNH_2 , N_3 , CN et NO_2)^[37]. Les calculs NICS sont réalisés en trois dimensions, et la valeur du blindage présentée est prise à 1 Å perpendiculairement au plan du cycle, afin de s'affranchir des contributions σ qui diminuent plus vite que les π selon la normale au plan^[38]. Cela permet d'obtenir les surfaces d'isoblindage de l'heptazine et du melem représentées sur la Figure 47. Une valeur positive correspond à un blindage, une valeur négative à un déblindage.

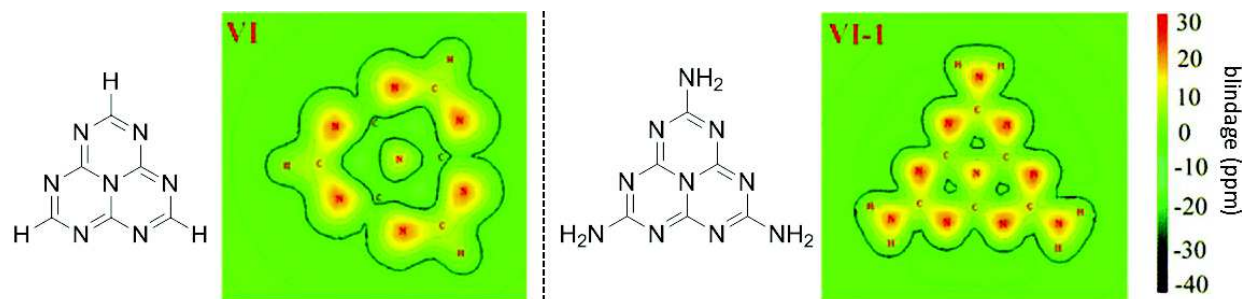


Figure 47 : Cartes de surfaces d'isoblindage (ICSS_{zz}) à 1 Å au-dessus du plan de la molécule pour la heptazine et le melem^[37]

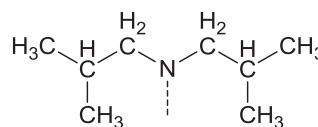
Pour la s-heptazine, la zone autour de l'azote central est négative (déblindage), et les hydrogènes externes sont quant à eux blindés. Ce résultat montre un caractère anti-aromatique de l'heptazine. Pour le melem, l'effet électro-donneur des NH_2 augmente fortement la densité électronique du cycle, ce qui augmente l'aromaticité par rapport à l'heptazine. La valeur du blindage à 1 Å au-dessus du centre de chaque cycle triazine est souvent prise comme référence pour la mesure de l'aromaticité^{[38], [39]}. Or cette valeur de blindage devient presque nulle dans le cas du melem, ce qui est en accord avec une autre étude ayant aussi porté sur les dérivés de l'heptazine^[40]. Ce résultat suggère alors un caractère non-aromatique du melem. Les auteurs montrent par ailleurs que la stabilité chimique augmente avec le caractère aromatique des dérivés d'heptazine.

RMN

Afin de vérifier ces informations calculées à partir des données expérimentales de cette étude, il paraît pertinent de comparer les signaux des groupes diisobutylamines de **1a** avec ceux de l'analogue de **1a** avec un cycle triazine et de l'amine seule en solution (Tableau 22). Le premier point à noter est la grande similarité du spectre de **1a** et son analogue à cycle triazine. En ^{13}C , les carbones de **1a** ont des déplacements chimiques proches de ceux de la diisobutylamine, les différences étant de 3,2 ppm pour CH_2 , de 0,6 ppm pour CH et de 0,2 ppm pour CH_3 . Ceci est en accord avec un caractère non-aromatique de l'heptazine. Cependant en ^1H , un déblindage d'environ 1 ppm est visible pour le CH_2 pour **1a** par rapport à la diisobutylamine, et l'écart diminue pour CH (0,4 ppm) et CH_3 (-0,1 ppm). Cette différence, ainsi que la similarité entre **1a** et son analogue triazine, peuvent s'expliquer par l'influence des effets inductifs σ des cycles heptazine et triazine, qui dominent les changements de déplacements chimiques.

		CH_2	CH	CH_3
^1H	1a	3,40	2,08	0,77
	2,4,6-diisobutylamino-1,3,5- triazine	3,25	2,14	0,86
	diisobutylamine	2,39	1,73	0,91
^{13}C	1a	55,1	27,7	20,5
	2,4,6-diisobutylamino-1,3,5- triazine	56,3	27,3	20,5
	diisobutylamine	58,3	28,3	20,7

Tableau 22 : comparaison des déplacements chimiques (en ppm) pour **1a** (toluène- d_8), **1a**, 2,4,6-diisobutylamino-1,3,5-triazine^[41] et la diisobutylamine (CDCl_3)^[16]



Il est aussi possible de réaliser la comparaison avec les déplacements chimiques observés dans la littérature pour l'heptazine et la triazine, qui est aromatique. Les déplacements chimiques des hydrogènes sont respectivement de 8,3 ppm (d_6 -DMSO)^[42] et de 9,2 ppm (CDCl_3)^[43]. Les structures sont similaires, et le signal de l'hydrogène est plus blindé dans le cas de l'heptazine, ce qui appuie les résultats théoriques.

L'atténuation du caractère anti-aromatique par la présence des doublets non liants délocalisés des amines périphériques est aussi en accord avec les valeurs élevées des énergies nécessaires à la rotation de ces amines. En résumé, le cycle heptazine seul possède un caractère anti-aromatique selon le critère magnétique, mais cet effet est atténué par la présence de groupes périphériques NH_2 ou NR_2 , qui stabilisent le système et le rendent non-aromatique. Ce sont donc les effets inductifs σ qui jouent le rôle le plus important dans les différences de déplacements chimiques observés. Des calculs de densité de courant CDA seraient très utiles à la vérification de ce caractère non-aromatique, ainsi que l'utilisation des autres critères d'aromaticité.

3.5 Conclusion sur les expériences de RMN

L'analyse des spectres à température ambiante des monomères et oligomères a mis en évidence une rotation bloquée des groupes périphériques diisobutylamine ou n-butylamine. Grâce aux expériences de RMN à température variable, l'énergie d'activation de la rotation des groupes diisobutylamine a été estimée à 84 kJ.mol^{-1} pour le dimère **2a**, ce qui correspond aux valeurs déjà rapportées pour les monomères d'heptazine. Pour les dimères et le trimère, la libre rotation de la liaison entre les azotes pontants N_{bdg} et les carbones des cycles heptazine C_{ext} a été mise en évidence dans la gamme de température étudiée ($-50^{\circ}\text{C}/80^{\circ}\text{C}$).

Par ailleurs, l'étude des variations des déplacements chimiques pour les oligomères a permis de montrer qu'en ^{13}C , ceux des carbones externes des heptazines variaient grandement selon leurs environnements. En effet, la liaison entre les heptazines induit un déblindage supplémentaire des carbones externes impliqués. Ceci confirme des résultats obtenus pour le gCN, et permet d'envisager l'utilisation des déplacements chimiques dans cette zone comme indicateur du degré de condensation. De plus, lorsqu'elles sont présentes, les chaînes butyles liées à l'azote pontant subissent elles aussi un déblindage supplémentaire qui met en évidence la liaison entre les heptazines.

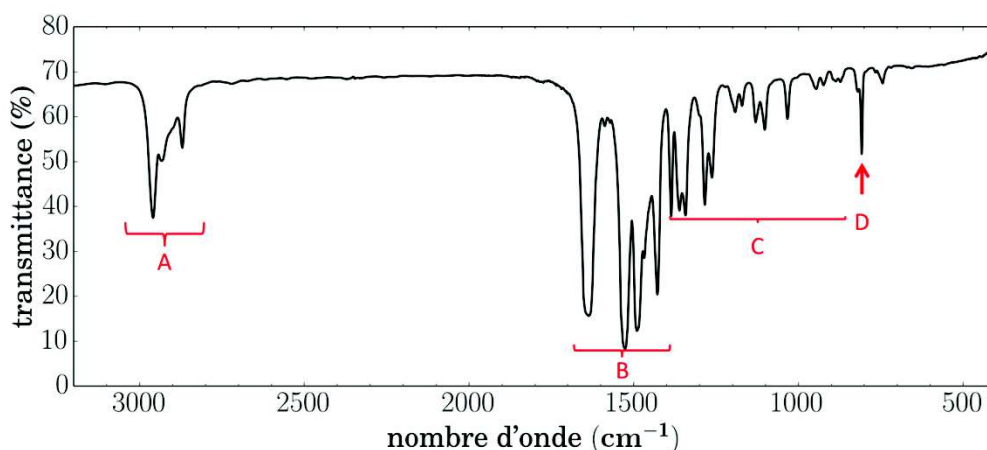
Enfin, l'analyse de la littérature et des données montre que le cycle heptazine possède intrinsèquement un caractère anti-aromatique, mais que celui-ci est atténué par la présence des doublets non liants délocalisés des amines périphériques. Ainsi le melem, et par extension les monomères et oligomères linéaires, ont un caractère non-aromatique. Dès lors, on peut supposer que les déblindages observés pour les hydrogènes du cycle heptazine sont principalement liés à des effets inductifs et non pas à l'apparition de courants de cycle.

4 Spectroscopie infrarouge

La spectroscopie infrarouge permet d'avoir accès à des informations structurales via les fréquences de vibrations spécifiques aux liaisons. Les spectres FTIR sont mesurés dans le KBr et sont tous présentés en Annexes.

4.1 Spectres IR des monomères

La Figure 48 présente le spectre IR du monomère **1a**. La bande fine à 810 cm^{-1} ainsi que les pics de la région $1400\text{-}1700 \text{ cm}^{-1}$ ont déjà été étudiés dans la littérature, et sont caractéristiques du cycle heptazine. Celles-ci sont en effet observables pour tous les dérivés de l'heptazine, et notamment ceux de structures simples comme le melem^{[6], [44]} ou le chlorure de cyamérulyle^[45] (voir Tableau 23). Des calculs DFT ont par ailleurs confirmé ces attributions aux vibrations C-N du cycle heptazine^[6]. Le massif vers $2850\text{-}3000 \text{ cm}^{-1}$ est typique des vibrations d'élongation des chaînes alkyles, et est donc dû aux groupements butyles et isobutyles. De même, la plupart des pics de la région $600\text{-}1400 \text{ cm}^{-1}$ sont attribués aux groupements diisobutylamine, en comparant le spectre de **1a** avec celui de la diisobutylamine seule en solution (Figure 49).

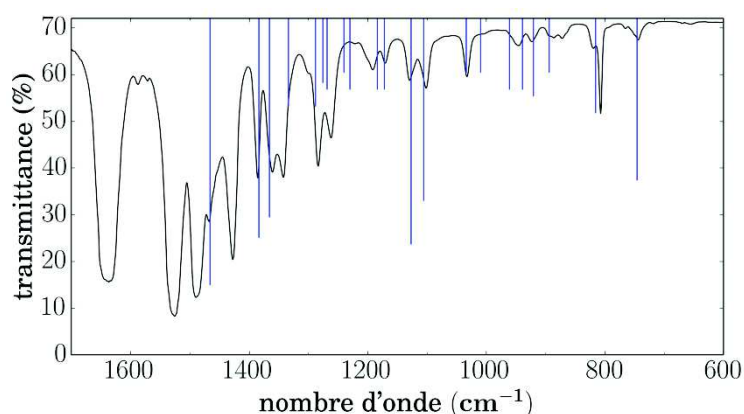


Massif	Nombres d'onde (cm ⁻¹)	Attribution
A	2850-3000	CH _n (isobutyles)
B	1250-1700	C-N (heptazine)
C	800-1400	diisobutylamine
D	810	C-N (heptazine)

Figure 48 : spectre IR de 1a et attributions des zones de vibration

1a	melem ^[6]	chlorure de cyaméluryle ^[45]
1637	1606	1610
1490	1469	1505
807	802	825

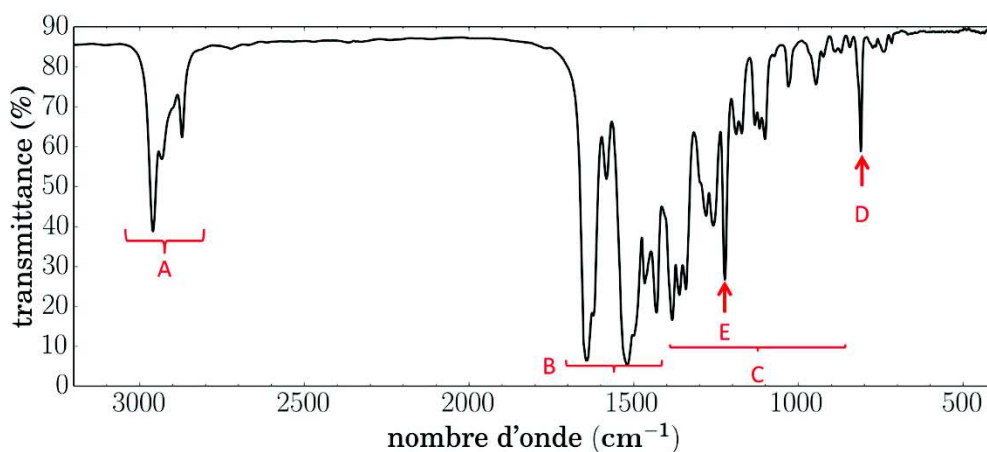
Tableau 23 : comparaison des nombres d'ondes des pics attribués au cœur heptazine

Figure 49 : comparaison du spectre expérimentale de 1a avec les pics observés pour la diisobutylamine^[16]

Pour le monomère **1b**, substitué par deux diisobutylamines et un chlore, le spectre est similaire à celui de **1a**. Un pic fin d'intensité moyenne est observé à 786 cm⁻¹, correspondant à la vibration C_{ext}-Cl. Pour les monomères **1c** et **1d**, les spectres sont aussi comparables. La différence notable vient de la présence de bandes vers 3000-3300 cm⁻¹, correspondant aux vibrations des NH, sur lesquelles on reviendra plus loin.

4.2 Spectres IR des dimères et trimère

Le spectre du dimère **2a** (Figure 50) présente de grandes similarités avec ceux des monomères. La seule différence notable est l'apparition d'une bande fine et intense à 1222 cm⁻¹. Cette remarque est aussi valable pour le spectre du trimère **3**. Pour le melam (dimère de mélamine), l'apparition d'une bande à 1250 cm⁻¹ est attribuée à la vibration des unités C_{ext}-N_{bdg}-C_{ext} pontantes^[46]. La même attribution peut donc être réalisée pour **2a** et **3**, ceci étant appuyé par le fait qu'elle ne soit observée que pour les dimères et le trimère.



Massif	Nombres d'onde (cm ⁻¹)	Attribution
A	2850-3000	CH _n (isobutyles)
B	1250-1700	C-N (heptazine)
C	800-1400	diisobutylamine
D	810	C-N (heptazine)
E	1222	liaison inter-heptazines

Figure 50 : spectre IR de 2a et attributions des pics

4.3 Comparaison avec le gCN

La Figure 51 présente une comparaison des spectres des oligomères avec celui du gCN synthétisé au laboratoire (par traitement thermique de la mélamine à 520°C). De grandes similitudes entre les spectres des oligomères et celui du gCN sont observables. La bande à 810 cm⁻¹ et les pics de la région 1300-1700 cm⁻¹ sont aussi présents, bien qu'ils soient moins bien définis et élargis, à cause de l'hétérogénéité de la structure du gCN. Deux bandes sont visibles à 1209 et 1242 cm⁻¹ dans le gCN, ce qui est proche de la signature de la liaison NH entre oligomères linéaires à 1220 cm⁻¹. Il est donc probable qu'au moins une de ces deux bandes correspondent à la liaison NH entre deux heptazines du gCN.

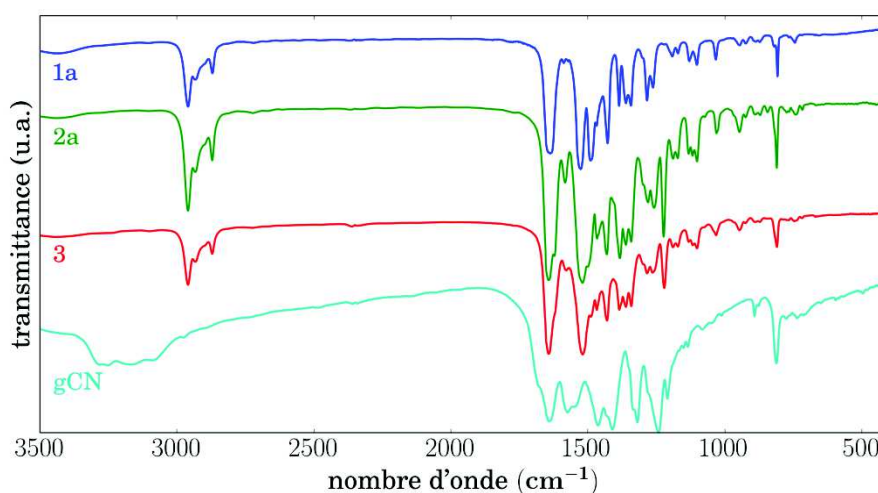


Figure 51 : spectres FTIR des oligomères 1a, 2a et 3 et du gCN

La différence majeure avec le gCN vient de la vibration des NH vers 3000-3300 cm^{-1} , signe d'une condensation partielle entre les unités heptazines. Ces vibrations sont non présentes pour **1a**, **2a** et **3**, mais présentes pour **1c** et **1d**, comme représenté Figure 52. La largeur du massif montre une diversité du type de vibration NH. Contrairement au melem, pour lequel deux bandes fines 3488 et 3428 cm^{-1} correspondant aux NH_2 sont observées, la bande des NH est large pour **1c**, **1d** et le gCN, signe de la présence de liaisons hydrogènes. Le spectre IR de **2b**, dimère ponté par un NH, serait très intéressant à analyser afin de déterminer si un NH pontant et un NH_2 terminal ont des vibrations caractéristiques différentes.

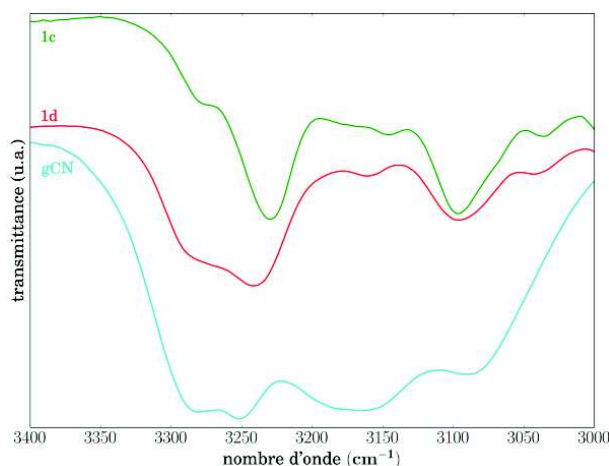


Figure 52 : zone correspondant aux vibrations NH de **1c**, **1d** et du gCN

La spectroscopie infrarouge des oligomères apporte donc peu d'information dans la compréhension de la structure du gCN. L'intérêt principal se trouve dans la signature de la liaison NH entre heptazine vers 1220 cm^{-1} . Deux pics similaires sont visibles dans le gCN, dont l'un correspond probablement au même type de vibration. Il serait alors intéressant de connaître le spectre infrarouge d'une molécule où un azote est relié à trois heptazines, afin de savoir si le second pic correspond à la vibration de cette liaison, ce qui montrerait l'existence d'un tel branchement dans le gCN.

5 Spectroscopie UV-visible

5.1 Absorption

5.1.1 Analyse en longueur d'onde

L'évolution du spectre d'absorption, en solution dans l'acétonitrile, lors de l'augmentation de la longueur de chaîne du monomère au trimère, est présentée Figure 53. Tous les spectres présentent la même forme caractéristique :

- Une zone de forte absorbance dans l'UV, avec des coefficients d'extinction molaire ϵ de l'ordre de 10^5 : 89400 $\text{M}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ pour **1a** (273 nm), 90200 $\text{M}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ pour **2a** (276 nm) et 111300 $\text{M}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ pour **3** (272 nm).
- Une queue d'absorption dans le proche UV, avec des ϵ de l'ordre de 10^3 . Les transitions de plus basses énergies sont ainsi à 315 nm ($\epsilon = 2000 \text{ M}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$) pour le monomère **1a**, 368 nm ($2400 \text{ M}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$) pour le dimère **2a** et 370 nm ($4900 \text{ M}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$) pour le trimère **3**.

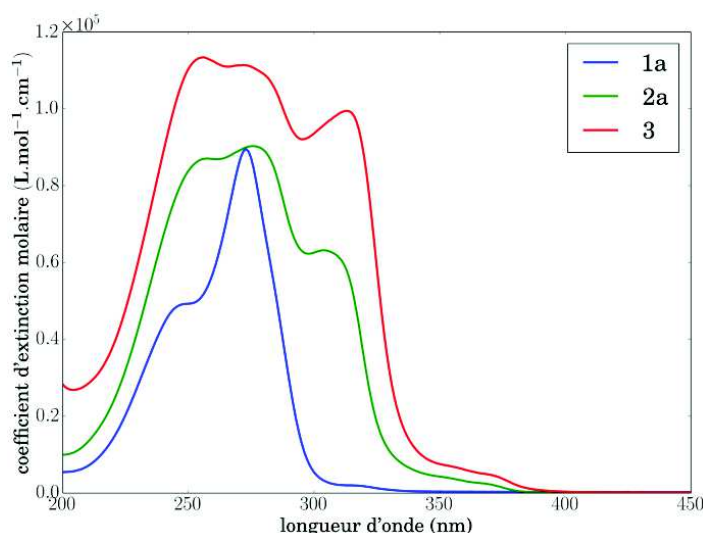


Figure 53 : spectre d'absorbance de **1a**, **2a** et **3** dans l'acétonitrile

On s'intéresse ensuite au changement induit pour les dimères lors du remplacement de la chaîne *n*-butyle portée par l'azote pontant de **2a** par un hydrogène pour **2b**. Les spectres obtenus pour **2a** et **2b** sont comparés Figure 54. Le spectre de **2b** possède la même forme que ceux des autres oligomères, avec une queue d'absorption à 353 nm ($\epsilon = 5300 \text{ M}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$), ce qui correspond à une longueur d'onde inférieure à celle de **2a** (écart de 17 nm). Le maximum d'absorption est mesuré à 275 nm ($\epsilon = 111500 \text{ M}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$).

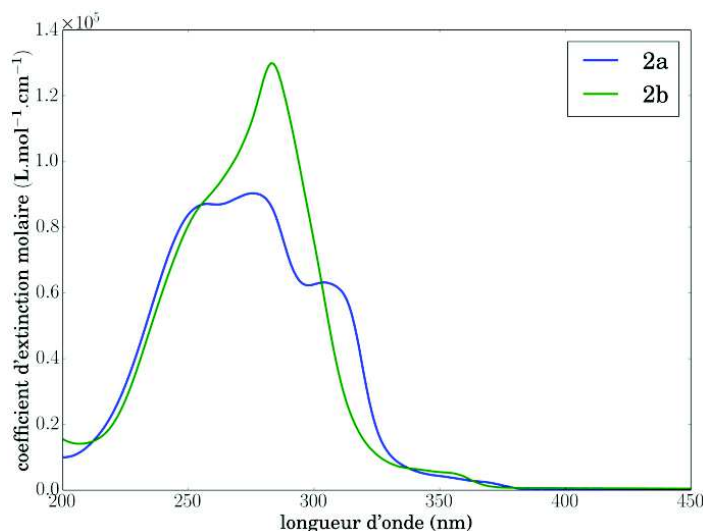


Figure 54 : comparaison des spectres d'absorbance de **2a** et **2b** dans l'acétonitrile

Concernant l'absorption des monomères, le spectre obtenu pour **1a** est très proche de celui mesuré dans le dioxane pour la molécule où l'heptazine est substituée par trois diéthylamines^[1], pour laquelle les transitions principales sont situées à 271 nm ($\epsilon = 93610 \text{ M}^{-1}.\text{cm}^{-1}$) et à 248 nm ($\epsilon = 49780 \text{ M}^{-1}.\text{cm}^{-1}$). A la fois les longueurs d'onde et les intensités sont comparables, ce qui semble normal étant donné la proximité des structures. De même, les spectres des monomères **1c** ($\lambda_{\text{max}}=269 \text{ nm}$, $\epsilon=84900 \text{ M}^{-1}.\text{cm}^{-1}$) et **1d** ($\lambda_{\text{max}}=269 \text{ nm}$, $\epsilon = 72900 \text{ M}^{-1}.\text{cm}^{-1}$), présentés en Annexes, sont très proches. La nature des différentes chaînes alkyles a donc un faible effet sur les énergies de transition.

Le passage du monomère au dimère induit quant à lui de plus grandes modifications. En effet, la comparaison entre le monomère **1a** et le dimère **2a** met en exergue un très net décalage bathochrome de la transition la plus basse en énergie lors du passage de **1a** à **2a** (+53 nm). Pour le dimère **2b**, la transition la plus basse en énergie est à 353 nm, soit 15 nm de moins que pour **2a**, et 38 nm de plus que pour **1a**. La différence observée entre les spectres d'absorption de **2a** et **2b** est dû, d'après les calculs DFT présentés au chapitre 4, au décalage vers de plus hautes énergies des transitions correspondant au pic situé à 304 nm de **2a**. La présence du groupe *n*-butyle induit donc un décalage supplémentaire, dont l'origine peut provenir soit d'une géométrie différente, soit de l'effet inductif donneur de la chaîne.

L'ajout d'une nouvelle unité heptazine n'a pas d'effet important sur l'absorption. Ainsi, l'augmentation de la longueur de chaîne du dimère **2a** au trimère **3** n'a qu'un effet très faible sur la transition la plus basse en énergie (+2 nm). L'effet induit par la liaison entre unités heptazine est donc important, mais il semble ne pas se propager fortement au-delà des deux cycles impliqués dans cette liaison.

La question se pose alors du lien entre l'absorption des oligomères linéaires et celle du gCN. La Figure 55 présente la comparaison des spectres des oligomères **1a**, **2a** et **3** à celui, réalisé en phase solide avec une sphère d'intégration, du gCN (réalisé par traitement thermique de la mélamine à 520°C). Ce dernier absorbe à plus basse énergie, et possède une longue queue d'absorption dans le visible. Une certaine similitude est cependant notable entre la forme des spectres, laissant supposer que les transitions mises en jeu sont de natures identiques entre les oligomères et le polymère de plus haut degré de condensation.

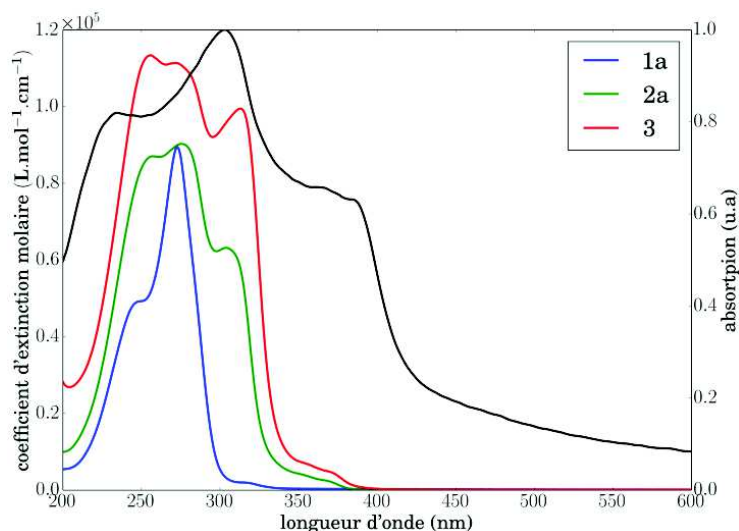


Figure 55 : comparaison des spectres d'absorption des oligomères dans l'acétonitrile avec le gCN en solide (en noir)

Afin de discuter cet aspect, il est possible de se référer aux résultats de nos études et aux discussions concernant l'origine de ces transitions dans la littérature. Pour les oligomères, la transition la plus basse en énergie est de type $n-\pi^*$, alors que la zone de forte absorption est de type $\pi-\pi^*$ (cf. chapitre 4). Pour le gCN, le spectre d'absorption dépend de la température. Un exemple de l'évolution du spectre du gCN avec la température de condensation est donnée Figure 56. A 550°C seule une bande est visible vers 380 nm. Cette bande est attribuée à des transitions $\pi-\pi^*$, par analogie avec les polymères conjugués^{[47], [48]}.

Lors de l'augmentation de la taille de la chaîne, une transition supplémentaire apparaît vers 500 nm. Celle-ci est attribuée à des transitions $n-\pi^*$ impliquant les azotes cycliques, qui seraient interdites dans une structure plane comme le gCN à 550°C, alors que dans une structure déformée par un degré de condensation plus important, elles deviendraient autorisées. Les transitions ne semblent donc pas de mêmes natures. Cependant les attributions de la nature des transitions ne reposent que sur des suppositions, et il est possible que la transition à 380 nm du gCN correspondent à la transition $n-\pi^*$ des oligomères, dont l'absorption relative augmenterait. Cela est appuyé par la diminution lors de l'allongement de la chaîne du rapport entre les coefficients d'extinction molaire au maximum d'absorption et à la transition la plus basse en énergie : 45 pour **1a**, 38 pour **2a** et 23 pour **3**.

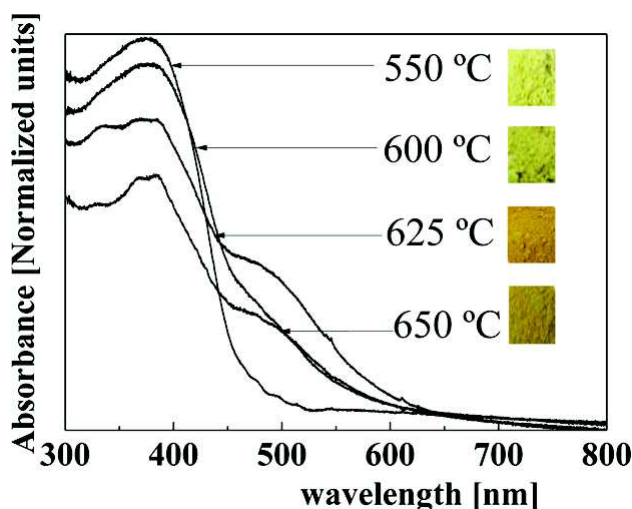


Figure 56 : spectre d'absorption en réflexion diffuse pour le gCN synthétisé à différentes températures^[48]

5.2 Luminescence

5.2.1 Spectres d'émission

Les spectres d'émission des oligomères sont réalisés dans l'acétonitrile, pour des excitations correspondant aux maxima des pics des spectres d'absorption. Les spectres obtenus sont donnés Figure 57 pour **1a**, Figure 58 pour **2a** et Figure 59 pour **3**, accompagnés de leurs spectres d'absorption respectifs sur lesquels sont représentées les longueurs d'onde d'excitation utilisées.

Les maxima d'émission sont situés à 382 nm pour **1a**, 417 nm pour **2a** et 443 nm et **3**. Comme en spectroscopie d'absorption, un décalage vers le rouge du spectre d'émission est observé. Pour **1a**, le maximum observé à 382 nm est proche de celui observé pour le dérivé substitué par trois diéthylamines (386 nm)^[1] et pour le melem (366 nm)^[6]. L'évolution des maxima avec la longueur de chaîne est en accord avec celle observée^{[49], [50]} lors de la condensation de la mélamine entre 450°C (début supposé de la condensation du melem) et 650°C (limite de stabilité thermique du gCN), avec des maxima variant de 458 nm et 510 nm.

Un premier point à noter est la faible dépendance de la forme du spectre d'émission avec la longueur d'onde d'excitation, pour les trois oligomères. Ceci suggère que les électrons excités relaxent toujours vers le même état, et que les transitions de luminescence ont toujours lieu entre ce niveau d'énergie et le niveau fondamental. Par ailleurs, on note un déplacement de Stokes (décalage entre absorption et émission) important, aussi observé pour les dérivés d'heptazine^{[1], [7], [51]} et le gCN^{[49], [50]}. Ainsi en considérant la différence entre le pic de plus basse énergie et le maximum de fluorescence pour **1a**, **2a** et **3**, des écarts respectifs de 0,69 eV, 0,41 et 0,53 eV sont obtenus. Ce décalage peut avoir des origines photophysiques ou photochimiques^[52]. Dans le cas des oligomères étudiés, l'explication vient du fait que la transition S_0 - S_1 (HOMO-LUMO) est interdite, ce qui est démontré par le calcul (cf. chapitre 4). L'émission de fluorescence correspond alors à la transition S_1 - S_0 .

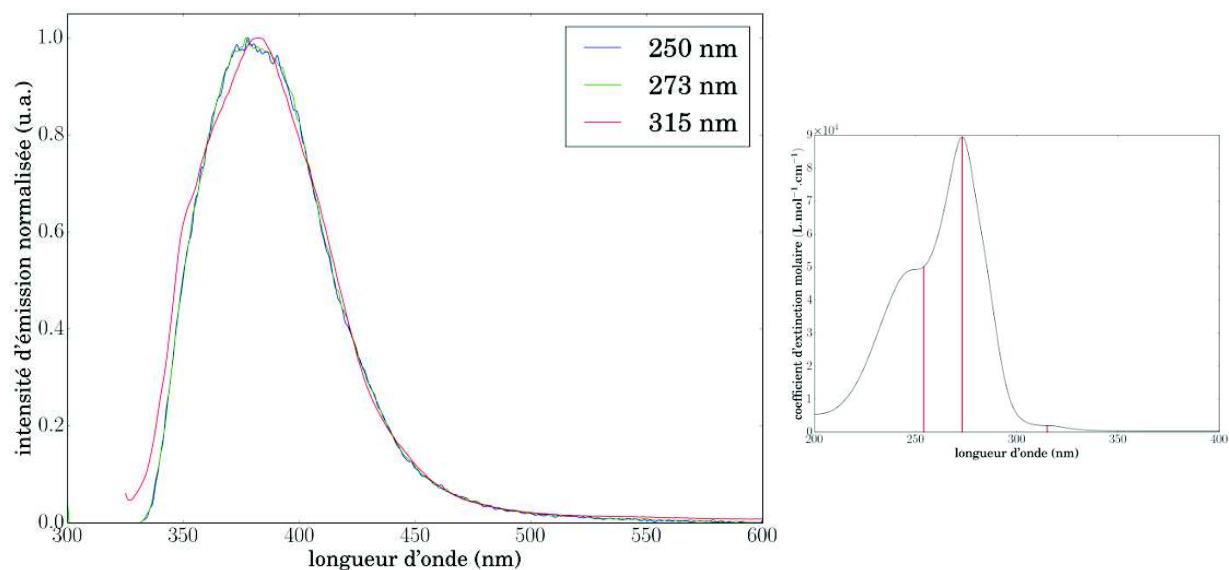


Figure 57 : spectre d'émission de 1a ; cadre à droite : excitations correspondantes sur le spectre d'absorption

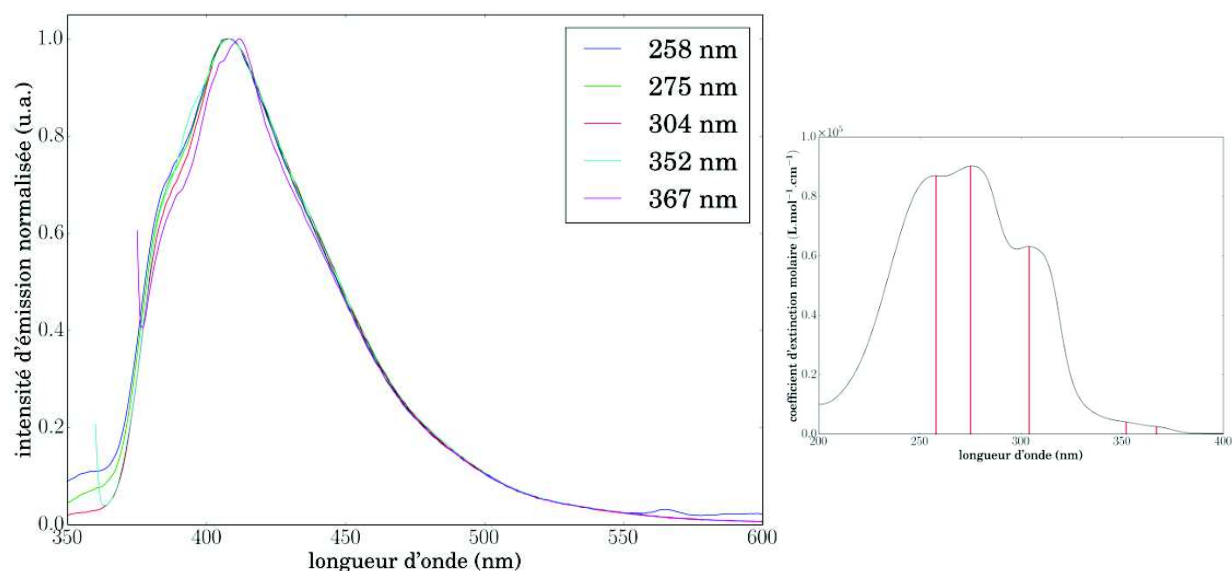


Figure 58 : spectre d'émission de 2a ; cadre à droite : excitations correspondantes sur le spectre d'absorption

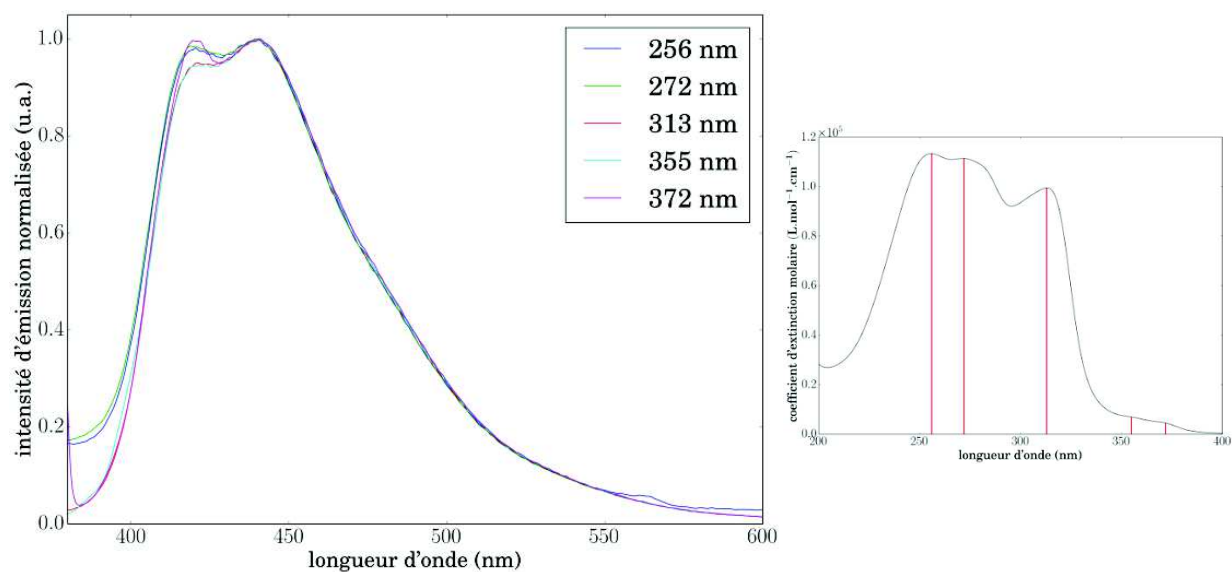


Figure 59 : spectre d'émission de 3 ; cadre à droite : excitations correspondantes sur le spectre d'absorption

5.2.2 Rendements quantiques de fluorescence

Les rendements quantiques de fluorescence ont été déterminés pour toutes les longueurs d'onde utilisées pour les spectres d'émission supérieures à 300 nm (limite instrumentale). Les mesures sont réalisées grâce à une sphère d'intégration, et se déroule en trois étapes :

- une solution de solvant (acétonitrile) est placée dans un tube en verre de silice au centre de la sphère, et le nombre de photons reçus à la longueur d'onde d'excitation est comptabilisé par intégration du spectre. On obtient ainsi une valeur L_a .
- la solution d'oligomères est ensuite placée dans la sphère, et le nombre de photons reçus à la longueur d'onde d'excitation est comptabilisé par intégration du spectre. On obtient ainsi une valeur L_c .
- toujours avec la solution d'oligomères, le nombre de photons reçus aux longueurs d'onde d'émission est comptabilisé par intégration du spectre. On obtient ainsi une valeur E_c .

La différence $L_a - L_c$ correspond au nombre de photons absorbés par les molécules, et E_c au nombre de photons émis. Le rendement quantique de fluorescence se calcule donc par :

$$\eta_{fluo} = \frac{E_c}{L_a - L_c}$$

Les résultats obtenus sont résumés Tableau 24. Le premier point à noter est que le rendement quantique augmente lors de l'augmentation de la longueur de chaîne de **1a** à **3**, et ce quelle que soit la longueur d'onde choisie. De plus, ces rendements sont plus élevés dans la queue d'absorption que dans le reste du spectre pour **2a** et **3**.

1a		2a		3	
λ_{exc} (nm)	η_{fluo} (%)	λ_{exc} (nm)	η_{fluo} (%)	λ_{exc} (nm)	η_{fluo} (%)
315	0,4	304	0,5	313	2,7
		353	3,4	356	14,7
		367	2,5	372	20,4

Tableau 24 : rendements quantiques de fluorescence des oligomères

Bien que les maxima d'émission de **1a** et du melem soient proches, les rendements quantiques sont très différents (facteur 100), avec un rendement quantique de 40% mesuré pour le melem^[6]. Cet écart important peut être relié au fait que les deux mesures sont faites dans des conditions différentes, en solution pour les oligomères et en phase solide pour le melem, ou bien encore à la présence des groupements isobutyles qui entraînerait une plus grande relaxation vibrationnelle. Par ailleurs, les valeurs obtenues pour **3** sont similaires à celles mesurées pour du gCN de quelques feuillets (19,6%) et supérieures à celles du gCN « brut » (4,8%)^[53].

En conclusion, les expériences de luminescence ont permis de montrer l'existence d'un décalage du spectre d'émission par rapport à celui d'absorption, ce qui peut s'expliquer par l'interdiction de la transition HOMO-LUMO. Les oligomères possèdent des rendements quantiques de fluorescence qui augmentent avec la taille de la chaîne, ce qui montre que les processus de recombinaisons évoluent. Les valeurs obtenues sont conformes à celles observées pour le gCN.

6 Propriétés photochimiques

6.1 Photolyse éclair

6.1.1 Principe

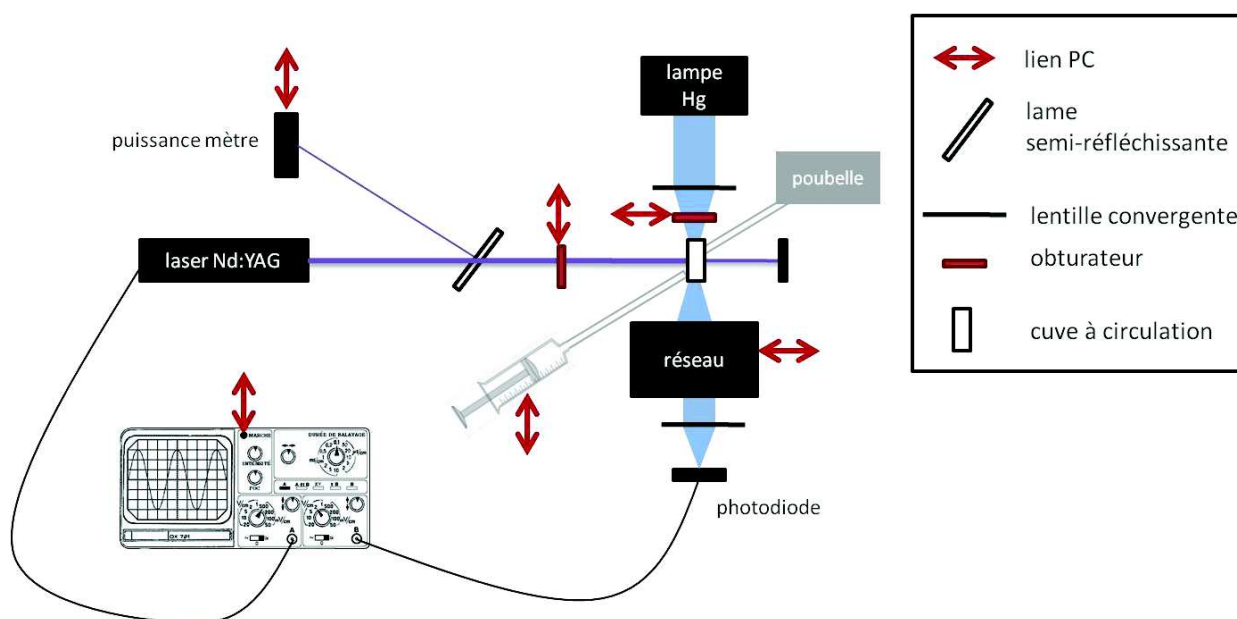
La photolyse éclair est une technique d'étude des processus photoinduits, qui a été développée en 1949 par Eigen, Norrish et Porter^[54], et qui leur a valu le prix Nobel de chimie en 1967. Dans une expérience de photolyse éclair, un échantillon est d'abord excité par une impulsion laser puissante et de courte durée (quelques nanosecondes dans le montage utilisé). Cette impulsion permet l'excitation des molécules étudiées, et un suivi temporel de l'absorption et de l'émission est réalisé en parallèle pour étudier des relaxations ou bien d'éventuelles réactions qui auraient été initiées par l'impulsion laser.

Des expériences de photolyse éclair peuvent être menées sur des molécules organiques^{[55], [56]}, des polymères^{[57], [58]}, des nanoparticules^[59], des semi-conducteurs^[60] mais aussi pour des systèmes biologiques^[61]. Dans le cadre de cette étude, la photolyse éclair permet l'étude des oligomères dans l'optique d'une compréhension des mécanismes photocatalytiques, via une meilleure connaissance des espèces photogénérées et de leurs durées de vie notamment.

6.1.2 Mise en place du montage

Dimensionnement

Dans le cadre de cette thèse, un montage de photolyse éclair a été adapté à l'étude des oligomères d'heptazine, et un programme permettant des mesures automatisées via une interface Labview a été mis en place. Le montage final utilisé est schématisé Figure 60. Le choix des différents éléments le constituant va maintenant être décrit.



Laser : le laser est un Nd:YAG, avec une fréquence d'impulsion de 1Hz, et une énergie d'impulsion variable. Nous avons choisi une excitation à 266 nm (quadruplement de la fréquence du laser Nd:YAG à 1064 nm), afin de correspondre à la zone d'absorption maximum des oligomères. Il serait cependant assez aisé de réaliser une excitation à 355 nm en effectuant un triplement de la fréquence initiale, ce qui présenterait un intérêt pour l'étude de la queue d'absorption de **2a** et **3**. Une lame-semi-réfléchissante (transmission 93%) est placée à la sortie du faisceau, et le rayon réfléchi est envoyé sur un puissance-mètre afin de quantifier l'énergie des impulsions.

Echantillon : les mesures sont réalisées dans une cuve à circulation quatre faces, de chemin optique $L_1 = 4$ mm dans la direction du faisceau laser et de $L_2 = 10$ mm dans la direction de la lampe. La solution est initialement placée dans une seringue, et le débit de la solution est contrôlé par un pousse-seringue. Ce débit est variable, et est adapté à chaque système étudié. Par ailleurs, une absorbance de l'échantillon inférieure à 0,5 dans la direction du laser est préférable, afin d'assurer une absorption homogène.

En effet, pour une profondeur z de solution traversée, l'intensité $I(z)$ est obtenue à partir de la loi de Beer-Lambert :

$$\frac{I(z)}{I_0} = 10^{-A \frac{z}{z_0}}$$

avec I_0 l'intensité du faisceau incident
et A absorbance pour une largeur de cuve z_0

La Figure 61 ci-contre présente l'évolution de $I(z)$. Pour une absorbance de 0,5, l'évolution est quasi-linéaire, ce qui traduit une absorption homogène des photons par la solution.

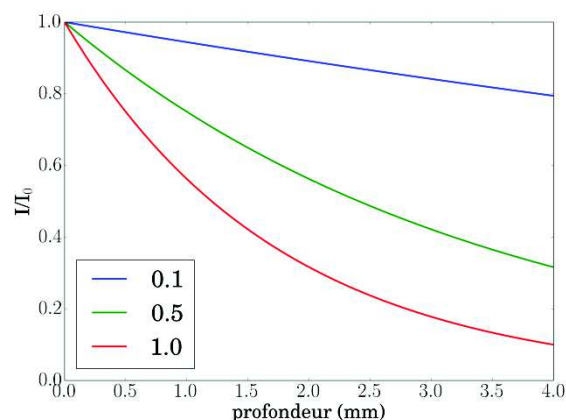


Figure 61 : évolution du rapport de l'intensité sur l'intensité initiale en fonction de la profondeur de solution traversée, selon l'absorbance pour une cuve de 4 mm

Mesure de l'intensité lumineuse : les mesures d'absorbance sont réalisées par la mesure de l'absorption du faisceau d'une lampe de spectre étendu. Pour cela, un monochromateur est placé après la cuve dans l'alignement avec la lampe, permettant la sélection de la longueur d'onde. A la sortie de ce réseau, le faisceau lumineux est collecté par une photodiode, permettant ainsi la mesure d'une tension proportionnelle à l'intensité reçue.

Mesure de la tension : le signal mesuré par la photodiode est traité par un filtre passe-haut, et seules les variations rapides de tension sont envoyées à un oscilloscope numérique. La tension en sortie de la photodiode étant limitée, l'élimination de la composante continue du signal permet d'augmenter la tension de la partie utile de celui-ci, ce qui améliore la qualité des mesures. L'acquisition est déclenchée par un signal envoyé par le laser environ 1 μ s avant chaque impulsion. Le signal de photolyse étant faible, plusieurs acquisitions sont sommées afin d'améliorer le rapport signal/bruit. Le nombre d'impulsions correspondant diffère selon l'intensité du signal observé : plus ce dernier est faible, plus le nombre d'impulsions laser est augmenté.

Choix de l'optique : les premières mesures ayant révélé un signal de photolyse se prolongeant en-dessous de 400 nm, la lentille en verre située après le réseau a été remplacée par une lentille en verre de silice afin d'atteindre les longueurs d'onde de l'UV. La différence entre les spectres du fond continu (tension induite par le rayonnement de la lampe) obtenus pour ces deux lentilles est représentée Figure 62, le gain étant de 50 nm environ. Des mesures ont été réalisées avant et après le remplacement, ce qui sera précisé par la suite.

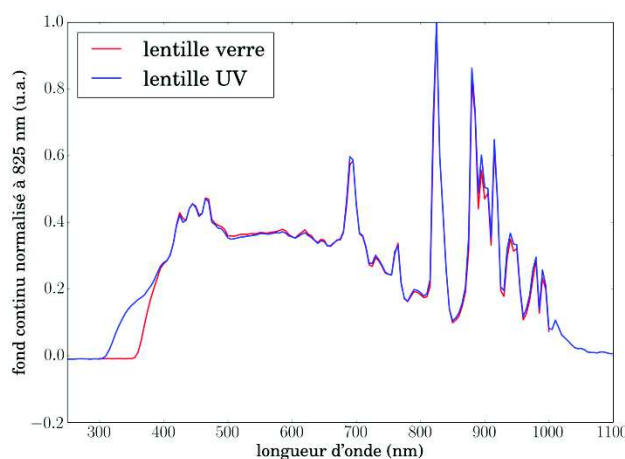


Figure 62 : spectre de tension du fond continu normalisé de la lampe

Autre : deux obturateurs pilotables sont présents dans le montage, un pour le faisceau laser avant qu'il n'atteigne l'échantillon, et l'autre devant la lampe. Ils vont permettre de choisir le type de mesure souhaité, et d'empêcher une photodégradation du produit en dehors des périodes de mesures.

Déroulement d'une mesure

Pour chaque longueur d'onde, la variation relative d'intensité lumineuse en fonction du temps est mesurée. La mesure se déroule en deux temps :

- une série d'impulsions pour laquelle le faisceau de la lampe est occulté. On obtient alors le signal correspondant seulement à la luminescence, dans le cas où celle-ci est présente. L'émission de lumière se traduit par une variation de tension positive.
- une série d'impulsions pour laquelle l'occultation de la lampe est enlevée, permettant d'obtenir le signal de photolyse complet. L'absorption d'une nouvelle espèce créée se traduit par la mesure d'une variation de tension négative. Il est ensuite nécessaire de soustraire le signal de luminescence afin d'obtenir le signal correspondant seulement à la nouvelle espèce.

Ces mesures sont pilotées par ordinateur, grâce à un programme Labview qui a été écrit au cours de cette thèse afin que les commandes de l'utilisateur prennent la forme d'une série d'instructions, permettant ainsi l'acquisition automatisée des données. Le Tableau 25 présente un exemple de programme utilisé avec le rôle de chaque commande.

#	Instruction	Rôle	Etape
1	WAIT_UNTIL_OK{Message= click to start}	Cliquer pour commencer les mesures	Initialisation
2	SHUTTER_OFF{Laser}	Vérification que l'obturateur du laser est fermé	
3	SHUTTER_OFF{Lamp}	Vérification que l'obturateur de la lampe est fermé	
4	JY_STARTUP{}	Démarrage du réseau	
5	PS_PARAM{Mode=Injection;Diameter=34.3;Vinj=25;Vunit=ml;Injspeed=2;Injspeedunit=ml/min}	Réglage du pousse-seringue	
6	WAIT_UNTIL_OK{Message=Remove teflon block}	L'utilisateur doit enlever le bloc de téflon bloquant le faisceau laser	
7	POUSSE_SERINGUE{On}	Démarrage du pousse-seringue (circulation de la solution)	
8	WL_JY{Wl=330}	Choix de la longueur d'onde (330 nm)	
9	SLITS_JY{AxEnt=2;AxExit=2}	Réglage de l'ouverture des fentes du réseau	
10	SHUTTER_ON{Laser}	Ouverture de l'obturateur du laser	Mesure du signal de photolyse
11	SHUTTER_ON{Lamp}	Ouverture de l'obturateur de la lampe	
12	TEKTRO_START{Mode=SUMM;Adress=17}	Démarrage de l'acquisition sur l'oscilloscope	
13	LASER_PW{Caliber=2;Time=128}	Mesure de la puissance laser, et nombre de coups choisis pour l'expérience	
14	SHUTTER_OFF{Laser}	Fermeture de l'obturateur du laser	
15	SHUTTER_OFF{Lamp}	Fermeture de l'obturateur de la lampe	
16	WAIT{Time=1}	Délai	
17	TEKTRO_ACQ{Channel=1;Adress=17}	Récupération des données de l'oscilloscope	Mesure du signal de fluorescence
18	SHUTTER_ON{Laser}	Ouverture de l'obturateur de la lampe	
19	TEKTRO_START{Mode=SUMM;Adress=17}	Démarrage de l'acquisition sur l'oscilloscope	
20	LASER_PW{Caliber=2;Time=128}	Mesure de la puissance laser, et nombre de coups choisis pour l'expérience	
21	SHUTTER_OFF{Laser}	Fermeture de l'obturateur du laser	
22	WAIT{Time=1}	Délai	
23	TEKTRO_ACQ{Channel=1;Adress=17}	Récupération des données de l'oscilloscope	Fin de la mesure
24	TEKTRO_START{Mode=BCKW;Adress=17}	Remise à l'état initial de l'oscilloscope	
25	POUSSE_SERINGUE{Off}	Arrêt du pousse-seringue	

Tableau 25 : exemple de programme pour une mesure de photolyse éclair

6.1.3 Dynamique de réponse du système

Afin de connaître la gamme de temps caractéristiques accessible, nous devons déterminer la dynamique de la chaîne d'acquisition avant toute étude. Pour cela, l'analyse des variations de tension mesurées lors d'une impulsion laser est réalisée, tous les paramètres étant connus. Le montage ne permettant pas de mesures à moins de 300 nm, il n'est pas possible de mesurer directement le signal correspondant à la diffusion du laser à 266 nm. Cependant, le laser génère une harmonique à 532 nm, qu'il est possible de détecter. L'analyse se déroule en quatre étapes, qui vont maintenant être décrites. La Figure 63 donne des exemples de ces différentes étapes.

- 1) La variation de tension obtenue avec le rayon laser obturé est mesurée. Des oscillations d'une période de 10 ns environ apparaissent.
- 2) La variation de tension obtenue à 532 nm avec le rayon laser frappant une cuve remplie d'acétonitrile est mesurée. Un pic supplémentaire apparaît vers 100 ns.
- 3) Le signal 2 est soustrait au signal 1. Seule la variation de tension due au laser est alors censée être présente. Cependant ce n'est pas le cas, quelques variations, de moindre intensité, subsistent notamment après le pic correspondant à l'impulsion laser.
- 4) Un modèle gaussien est alors appliqué au signal 3. Ce modèle correspond à la forme du signal temporelle réelle de l'impulsion. Il est alors possible de déterminer le moment de l'impulsion t_0 et la largeur à mi-hauteur du signal Δt .

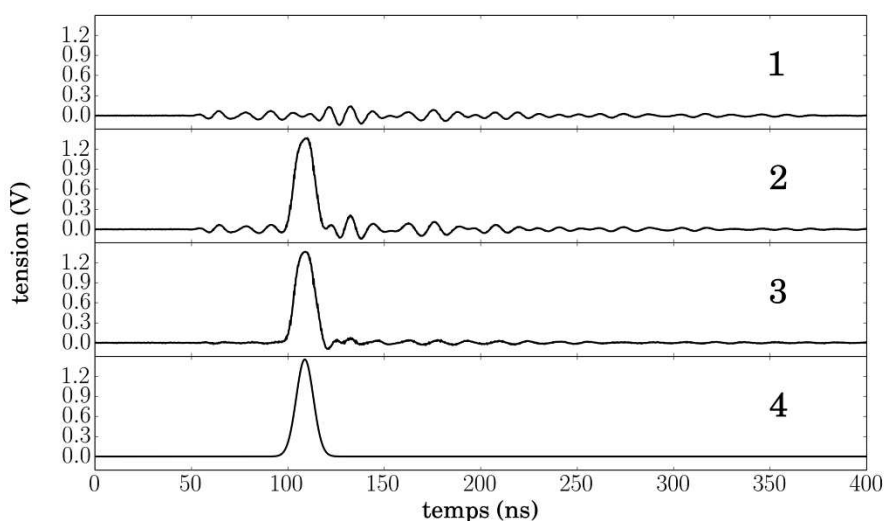


Figure 63 : exemple des tensions étudiées pour la détermination de la réponse du système (impulsion 10,7 mJ)

Cette série de mesures est réalisée pour cinq énergies d'impulsion laser différentes, entre 2 et 43 mJ (acquisition sur 64 impulsions pour chaque énergie). La largeur à mi-hauteur de la gaussienne Δt est égale à $9,5 \pm 0,8$ ns. La valeur de Δt est environ deux fois supérieure à la largeur temporelle réelle d'une impulsion (5 ns). Ces données permettent d'affirmer qu'il n'est possible avec ce montage que d'étudier des phénomènes de durée supérieure à 10 ns.

L'autre paramètre important à analyser est le temps t_0 (sur l'échelle des temps de l'oscilloscope) correspondant au moment de l'impulsion. La Figure 64 donne l'évolution de t_0 en fonction de l'énergie d'une impulsion laser. Les temps t_0 varient entre 95 et 150 ns environ. La diminution de t_0 avec l'énergie suit une loi exponentielle, ce qui permet la prédiction de celui-ci pour chaque énergie. La valeur de t_0 n'a pas d'intérêt physique, et cette diminution est liée à des raisons d'électronique du système, mais il est important de la connaître afin de déterminer les cinétiques dans les expériences de photolyse (utilisée par la suite pour la modélisation des signaux expérimentaux).

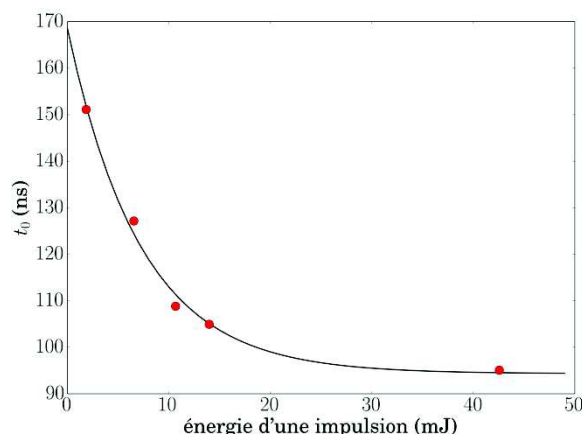


Figure 64 : évolution de t_0 en fonction de l'énergie de l'impulsion laser (points rouges) et modèle exponentiel (ligne noire)

6.1.4 Étude du monomère 1a

Au niveau expérimental, une étude préliminaire a été menée, avec seulement la molécule **1a**. Ceci est dû au fait que la mise en place opérationnelle du montage a requis des quantités assez importantes de produit, compte tenu de la traversée en continu de la cuve afin d'éviter la présence de produits de décomposition d'une impulsion à l'autre.

Résultats expérimentaux

Les solutions de **1a** sont préparées dans l'acétonitrile. Trois séries de mesures ont été réalisées : les séries A et B ont été réalisées avec la lentille en verre et la série C avec la lentille en verre de silice. L'absorbance à 266 nm pour une longueur de cuve de 4 mm est mesurée sur un spectromètre à 0,488 pour les séries A et B et 0,491 pour la série C, soit environ 0,5% de différence. Cet écart sera considéré comme négligeable par la suite. En considérant l'absorbance moyenne et en reprenant les spectres d'absorption, on remonte donc à une concentration C en **1a** de $1,67 \cdot 10^{-5}$ M. L'ensemble des paramètres des mesures est présenté dans le Tableau 26.

série	énergie moyenne d'une impulsion (mJ)	nombre d'impulsions	longueurs d'onde (nm)
A	7,12±0,15	128	370
		64	375 ; 380 ; 385 ; 390 ; 395 ; 400 ; 405 ; 415 ; 425 ; 435 ; 445 ; 455 ; 465
B	7,42±0,27	64	380 ; 390 ; 400 ; 410 ; 420 ; 430 ; 440 ; 450 ; 460 ; 470 ; 480 ; 490 ; 500 ; 510
C	5,84±0,34	256	330 ; 340
		128	370
		64	350 ; 355 ; 360 ; 365 ; 380 ; 390 ; 400 ; 410 ; 420 ; 430

Tableau 26 : détails des mesures réalisées en photolyse éclair

Le nombre de photons disponibles par molécule à chaque impulsion peut être estimé, afin de savoir si les molécules ou photons sont en excès. En prenant un diamètre d du faisceau laser incident sur la cuve de 9 mm, alors à chaque impulsion, le nombre N de molécules irradiées est :

$$N = \frac{\pi d^2}{4} \times L_1 \times C \times N_A = 2,6.10^{15} \text{ molécules}$$

avec N_A nombre d'Avogadro, $L_1=4\text{mm}$ la largeur de la cuve et $C=1,67.10^{-5} \text{ M}$ la concentration de **1a**

L'énergie moyenne d'une impulsion laser E_l étant de 7 mJ environ, le nombre N_p de photons absorbés par impulsions est donné, en considérant que l'absorbance de la solution correspond à la solution de départ, par la formule:

$$N_p = (1 - 10^{-A}) \times E_l \times \frac{\lambda}{hc} = 6,3.10^{15} \text{ photons}$$

avec A absorbance de la solution à 266 nm (prise à 0,489), λ longueur d'onde du laser, h constante de Planck et c vitesse de la lumière dans le vide

En première approximation, le nombre de photons absorbable par molécule pour chaque impulsion est alors donné par :

$$N_{disp} = \frac{N_p}{N} = 2,5$$

La valeur de N_{disp} étant supérieure à 1, cela signifie que toutes les molécules en solution absorbent au moins un photon, et passent dans un état excité. Cet état excité possède *a priori* un spectre d'absorption différent, il est donc impossible de se prononcer à partir de cet ordre de grandeur sur la quantité exacte de photons absorbés. Par conséquent, des expériences complémentaires permettant de savoir si un seul photon est absorbé (mono-photonique) ou plusieurs (multi-photonique) doivent être réalisées. Celles-ci seront présentées par la suite.

Le débit de la solution est fixé à 2 mL.min^{-1} , et une division ou une multiplication par deux de ce débit n'ont pas entraîné de changement dans les signaux observés, signe que le renouvellement du produit est suffisant. Ce débit correspond à un débit massique de **1a** de $0,28 \mu\text{g.s}^{-1}$, ce qui est égal à la quantité nécessaire par impulsion (fréquence 1 Hz).

L'absorption du rayonnement de la lampe par la solution de **1a** est quant à elle négligée. En effet, la première lentille bloque les rayons de longueurs d'onde inférieures à 300 nm. Or à cette longueur d'onde, l'absorbance de la solution de **1a** est de 0,09, ce qui correspond à une transmission de 81% de l'intensité incidente.

Les mesures exploratoires, réalisées sur l'ensemble exploitable du spectre de la lampe (330-1100 nm) ont permis de définir la zone d'intérêt, dans laquelle apparaît un signal de photolyse. Elle correspond à la gamme 330-510 nm, pour laquelle les mesures précises présentées dans le Tableau 26 ont été réalisées. La forme typique des signaux obtenus est représentée Figure 65. Cependant ces signaux expérimentaux sont difficilement exploitables tels quels ; l'absorption d'une nouvelle espèce transitoire est observée, mais cette analyse n'est que qualitative. Il convient de traiter les signaux afin d'en extraire les données d'intérêt comme le spectre d'absorption et le temps de vie de l'espèce générée par l'impulsion laser.

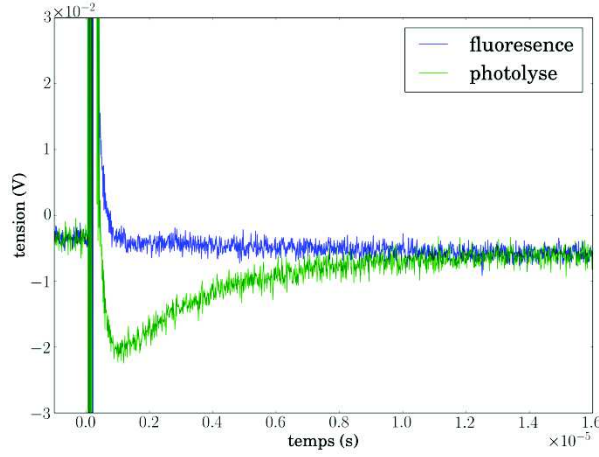


Figure 65 : signaux obtenus pour 1a à 435 nm

Modélisation du signal

Un modèle simple est proposé afin de rendre compte des différents phénomènes à l'origine de la forme du signal. Le signal de luminescence seule est tout d'abord modélisé par la somme d'une fonction affine (pour tenir compte d'une dérive de la tension due à la présence de filtres) et d'une fonction exponentielle décroissante (pour modéliser la relaxation de luminescence) :

$$U_1 = A + B \cdot t + U_f \cdot \exp\left(-\frac{t - t_0}{\tau_f}\right)$$

avec comme paramètres ajustables : A en V, B en $V \cdot s^{-1}$, U_f en V et τ_f en s

L'origine des temps t_0 est prise égale à 130 ns, ce qui correspond au temps de réponse du système pour une puissance de 7 mW. L'ajustement est réalisé à partir du premier point après t_0 à partir duquel plus aucune saturation du signal due à la fluorescence n'apparaît (c'est-à-dire quand la variation de tension est supérieure à la fenêtre de l'oscilloscope). Un exemple est donné à gauche de la Figure 66. Le signal complet de photolyse éclair est ensuite modélisé par la somme de cette contribution de la fluorescence et de l'absorption de l'espèce générée, comme représenté à droite de la Figure 66 :

$$U_2 = U_1 - U_e \cdot \exp\left(-\frac{t - t_0}{\tau_e}\right)$$

Avec comme paramètres ajustables : U_e en V et τ_e en s

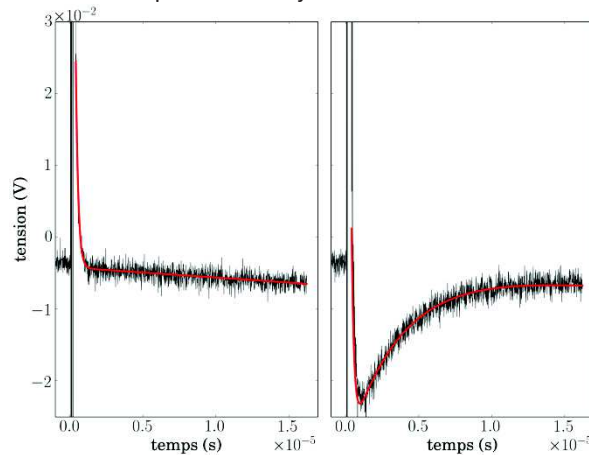


Figure 66 : exemple de fit obtenu à 435 nm pour la luminescence (gauche) et le signal de photolyse (droite)

Les modèles pour la fluorescence et la photolyse sont satisfaisants et convergent pour l'ensemble des courbes obtenues avec toutefois quelques cas particuliers aux limites, gérés au cas par cas quand la fluorescence (500-510 nm) ou le signal de l'état excité (330-340 nm) deviennent faibles. Par ailleurs, la fidélité de ce modèle simple avec les résultats expérimentaux montre qu'un seul produit de photolyse (ou plusieurs espèces de temps de vie identique) est observé, étant donné qu'une exponentielle simple permet de reproduire le signal. L'étude des paramètres obtenus lors de l'optimisation est ensuite possible.

Etude des paramètres du modèle

Concernant la luminescence, la tension de fluorescence U_f peut être normalisée en une émission E_f par la puissance du laser (qui diffère en chaque point) :

$$E_f = \frac{U_f}{E_l} (V.mW^{-1})$$

avec $U_{continu}$ tension du fond continu (V) et P_l puissance laser (mW)

Il est alors possible de comparer l'évolution de cette émission en fonction de la longueur d'onde avec le spectre d'émission mesuré pour le monomère **1a** (Figure 67). Les tendances semblent similaires, avec qualitativement un léger décalage vers les plus basses énergies. La variabilité des points peut s'expliquer par le fait que seule la queue du signal de fluorescence est observée, ce qui empêche une détermination précise de ce paramètre. De même, si on s'intéresse à la moyenne et à l'écart-type du temps de vie calculé, on obtient $\tau_f = 174 \pm 41$ ns, ce qui est très élevé comparé aux quelques nanosecondes mesurées pour le gCN^{[49], [50]}. Néanmoins, le fait d'obtenir une faible précision sur les données de fluorescence n'est pas crucial pour l'analyse du signal de photolyse éclair. En effet, le plus important est que le signal expérimental soit bien reproduit par le modèle, afin d'être soustrait au signal total.

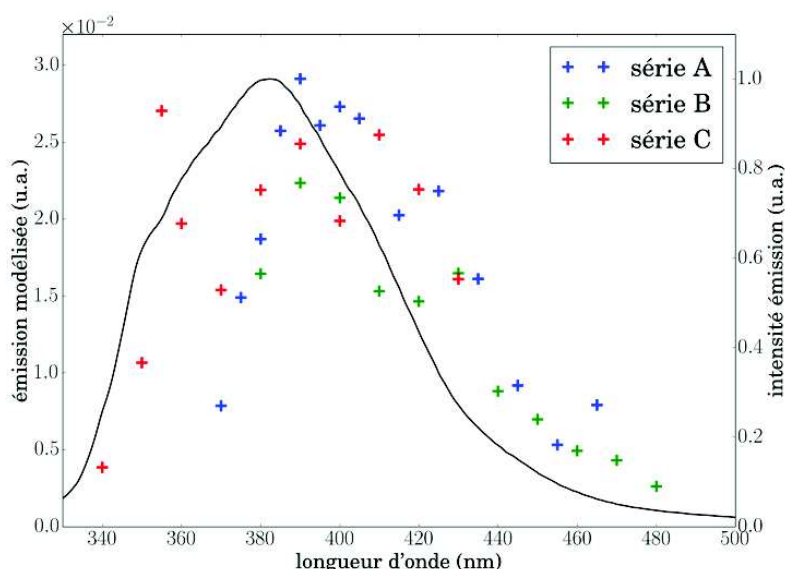


Figure 67 : émission E_f calculé, comparée au spectre expérimental de **1a** (excitation 315 nm)

Le signal de photolyse complet est ensuite traité par le modèle. La tension U_e peut être normalisée pour donner une variation relative d'absorbance :

$$\Delta A = -\log \frac{U_{\text{continu}} - U_e}{U_{\text{continu}}}$$

avec U_{continu} la tension du fond continu (V)

Afin de tenir compte de la fluctuation de la puissance du laser, cette absorption est normalisée par la puissance moyenne mesurée à chaque longueur d'onde de mesure (valable si le processus est monophotonique, voir partie discussion) :

$$\Delta A_{\text{puissance}} = \frac{\Delta A}{P_l}$$

avec P_l puissance laser (mW)

Ce traitement est réalisé pour les données enregistrées aux différentes longueurs d'onde, ce qui permet d'obtenir un spectre de variation d'absorbance normalisée de l'espèce étudiée. Celui-ci est représenté Figure 68. Un pic centré vers 420 nm (2,95 eV) apparaît, avec un écart d'environ 1 eV par rapport à la transition la plus basse en énergie de **1a**, à 315 nm (3,94 eV). L'espèce observée possède donc une absorption fortement décalée vers le rouge par rapport à la molécule de départ. La présence d'un pic de plus haute énergie est présent à partir de 350 nm, mais la limite expérimentale à 330 nm (à partir de laquelle le rapport signal/bruit devient trop faible) ne permet pas d'en savoir plus. Quant à la moyenne et à l'écart-type du temps de vie calculés pour l'état excité, on obtient $\tau_e = 3,8 \pm 0,9 \mu\text{s}$.

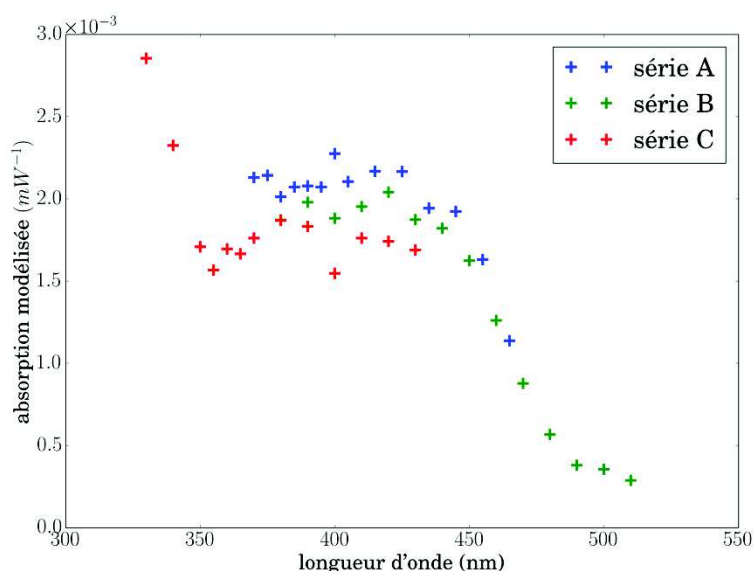


Figure 68 : spectre d'absorption de l'état excité de 1a obtenu par photolyse éclair

Nature des phénomènes observés

On se pose ensuite la question de la nature de l'espèce générée. Afin de clarifier la situation, la même expérience de photolyse a été réalisée à 410 nm, à deux puissances différentes : la première est similaire à celle utilisée dans les expériences présentées, la seconde correspond au double de la première environ. Les signaux sont ensuite traités par le modèle présenté précédemment. Si l'absorbance du produit est proportionnelle au nombre de photons incidents alors le processus est mono-photonique^[62], un seul photon est absorbé au maximum par molécule de départ. Les données correspondantes sont représentées Figure 69. Ces résultats montrent une quasi-linéarité entre ΔA et P_l dans cette gamme de puissance, le processus est donc mono-photonique.

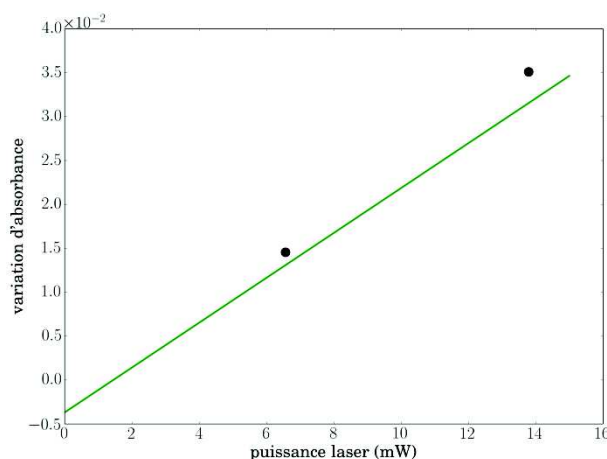


Figure 69 : détermination de la nature du processus de photolyse (en vert : régression linéaire)

Il est aussi possible de vérifier s'il y a formation d'un radical cation lors de l'impulsion laser. Cela conduirait à la formation d'un électron solvaté dans l'acétonitrile, dont le spectre est donné Figure 70. L'absorption se traduirait par une bande large dans le proche infrarouge, centrée vers 1400 nm et d'absorbance importante (ϵ maximum $2.10^4 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$)^{[63]–[65]}. Cependant le montage ne permet pas d'explorer les longueurs d'onde au-delà de 1000 nm, seule la queue d'absorption est donc détectable. Or aucun signal n'est observé au-delà de 550 nm, la présence d'un photoélectron n'est donc pas vérifiée.

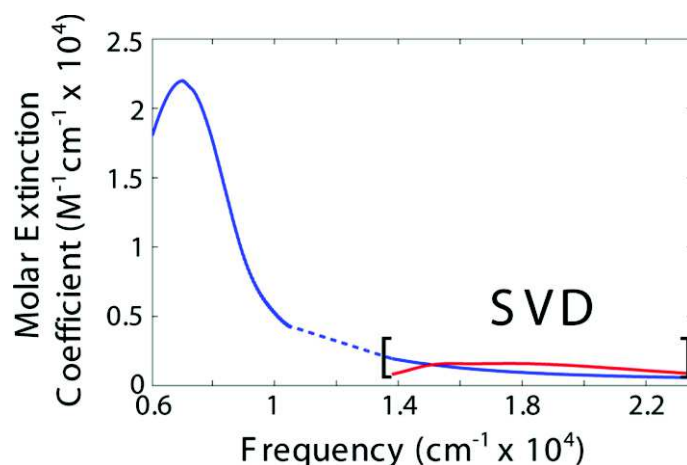


Figure 70 : spectres d'absorption de l'électron solvaté dans l'acétonitrile (en bleu) et spectre de l'anion d'un dimère d'acétonitrile (en rouge). La zone SVD est obtenue par déconvolution des deux spectres.^[65]

Connaissant le coefficient d'absorption molaire de l'électron, et en considérant que la plus petite variation de tension détectable U_{lim} est de 6 mV (environ deux fois le bruit), il est possible d'estimer la limite du nombre d'électrons dissous détectables. Celle-ci est exprimée par η_{lim} , qui correspond au pourcentage minimum détectable du nombre total de molécules donnant lieu à un la génération d'un électron. Il est donné par la formule :

$$\eta_{lim} = -\frac{1}{\epsilon l C} \cdot \log \left(1 - \frac{U_{lim}}{U_{continu}} \right)$$

La plus grande sensibilité du système est obtenue aux longueurs d'onde pour lesquelles la tension du fond continu $U_{continu}$ est maximale, à 880 et 825 nm par exemple. Le Tableau 27 présente les valeurs de η_{lim} obtenues pour ces deux valeurs de $U_{continu}$. Ces résultats permettent de voir que l'électron photoinduit n'est détectable que si plus de 3% des molécules présentent dans le volume excité par l'impulsion mènent à la formation d'un carbocation.

λ (nm)	ϵ (M ⁻¹ .cm ⁻¹)	$U_{continu}$ (V)	η_{lim} (%)
880	4000	1,32	3,0
825	3500	1,59	2,8

Tableau 27 : calcul de la tension induite par l'absorbance d'un électron, dans le cas d'une tension

Ces résultats peuvent être rapprochés de ceux obtenus par photolyse éclair de la s-triazine^[66]. Dans une étude avec une excitation à 265 nm, dans l'acétonitrile anhydre, une espèce transitoire est mise en évidence, possédant un temps de vie de 0,9 μ s environ. La Figure 71 donne le spectre mesuré, attribué à des transitions de type triplet-triplet de la s-triazine.

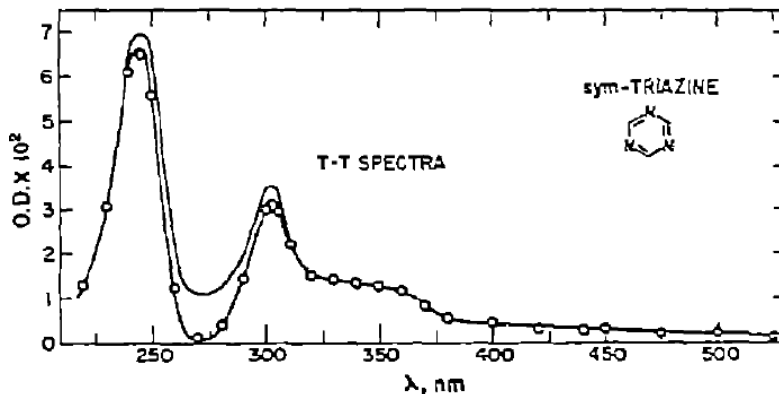


Figure 71 : spectre de l'état triplet de la triazine^[66]

Pour confirmer ces résultats, il serait intéressant de réaliser de nouveau l'étude en utilisant une solution dégazée et anhydre d'acétonitrile, sous atmosphère inerte. En effet, la présence d'oxygène ou d'eau entraîne probablement un « quenching », qui diminue le temps de vie de l'état excité et empêche peut-être l'observation d'autres états. Des réactions photochimiques avec l'eau ne sont pas non plus à exclure.

En conclusion, l'existence d'une espèce photoinduite du monomère **1a**, d'une durée de vie de quelques microsecondes a été mise en évidence. Cette espèce a un spectre d'absorption commençant vers 500 nm, et se prolongeant sous 330 nm.

6.2 Irradiation UV

Afin de compléter les résultats obtenus en photolyse éclair, l'étude de la photodégradation des oligomères en solution est réalisée par irradiation continue. L'effet du rayonnement d'une lampe UV à 254 nm sur les molécules est étudié, en suivant l'évolution du spectre d'absorption UV/visible. La longueur d'onde de la lampe est proche de celle du laser de la photolyse éclair (266 nm). Contrairement à cette dernière, les expériences sont réalisées en milieu clos, sans renouvellement du produit, ceci afin d'avoir accès à la cinétique de décomposition des oligomères. De plus, les expériences sont réalisées dans des solutions dégazées, sous atmosphère inerte.

6.2.1 Données expérimentales

Cette analyse étant moins coûteuse en quantité de matière (quelques dixièmes de milligrammes par série) que la photolyse éclair, l'analyse a été réalisée pour l'ensemble des oligomères **1a**, **2a** et **3**.

Toutes les expériences ont été réalisées dans une cuve UV/visible de trajet optique 1 mm. La vitesse de décomposition s'étant révélée très sensible à la présence d'air dans la solution, la cuve est donc fermée par une vanne d'Young sous atmosphère d'argon, et les solutions sont préparées dans des solvants dégazés. Cette sensibilité aux traces d'oxygène est accentuée par le fait que les concentrations en oligomères sont faibles (10^{-4} M), pour permettre une absorption dans tout le volume de la cuve et pouvoir suivre l'évolution de l'absorbance (coefficient d'extinction molaire élevé). Pour chaque oligomère, on réalise deux séries de mesures, avec la même solution de départ mais avec des intervalles de temps différents entre chaque point, afin de s'assurer de la répétabilité des résultats. La répétabilité est évaluée en suivant l'absorbance de pics subissant de fortes variations d'absorbance, afin de maximiser la précision de la mesure. L'évolution des spectres d'absorption UV/vis des oligomères et la répétabilité sont données Figure 72 pour **1a**, Figure 73 pour **2a** et Figure 74 pour **3**.

Si on s'intéresse aux changements des spectres avec l'irradiation, on n'observe pas de points isobestiques bien définis, ce qui indique la présence probable de plusieurs produits de décomposition successifs et inconnus. Cela est d'ailleurs visible en spectrométrie de masse, où l'on obtient une multitude de pics lors de l'analyse d'une solution déjà irradiée. L'écart relatif entre les séries 1 et 2 est calculé à -6,6% pour **1a** (à $t = 180$ min), à -0,5% pour **2a** (70 min) et à 7,2% pour **3** (105 min). Ces valeurs de répétabilité sont satisfaisantes par rapport au montage « maison » mis en place. De plus, comme il sera précisé plus tard, seuls les premiers points temporels, pour lesquels les écarts relatifs sont plus faibles, sont utilisés dans le traitement des données.

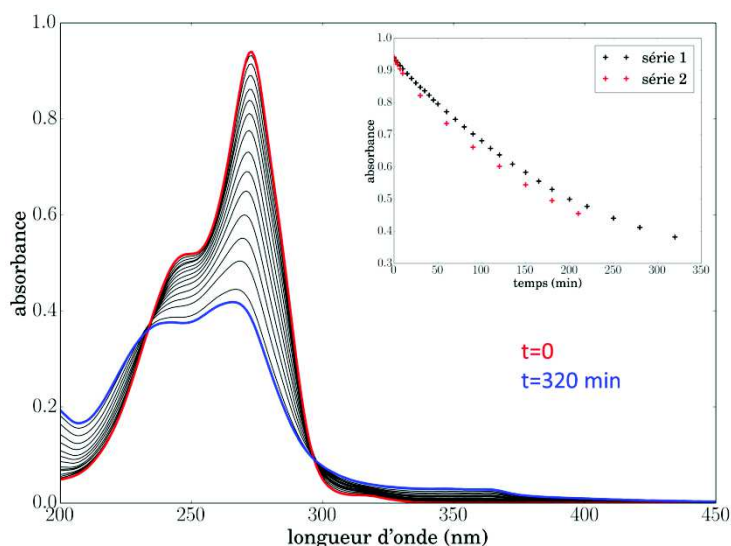


Figure 72 : évolution du spectre d'absorption de 1a sous irradiation (un spectre sur deux est représenté) ; encart : évolution de l'absorbance à 273 nm en fonction du temps d'irradiation pour les deux séries de mesures

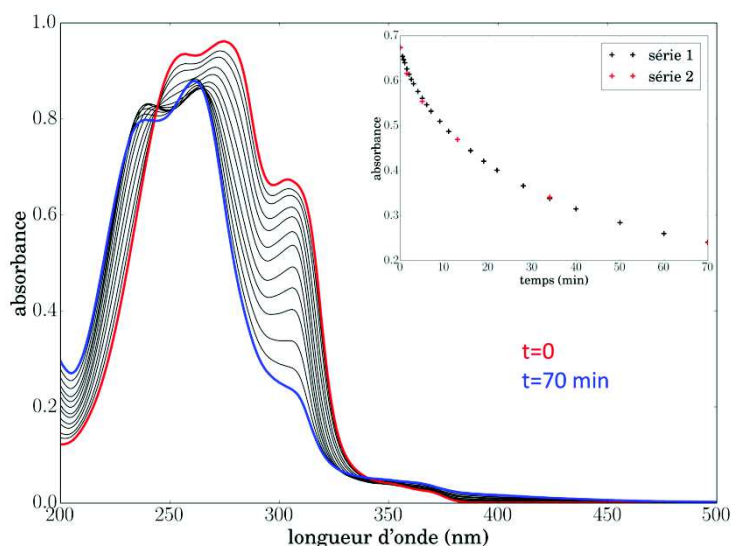


Figure 73 : évolution des spectres d'absorption de 2a sous irradiation (un spectre sur deux est représenté) ; encart : évolution de l'absorbance à 304 nm en fonction du temps d'irradiation pour les deux séries de mesures

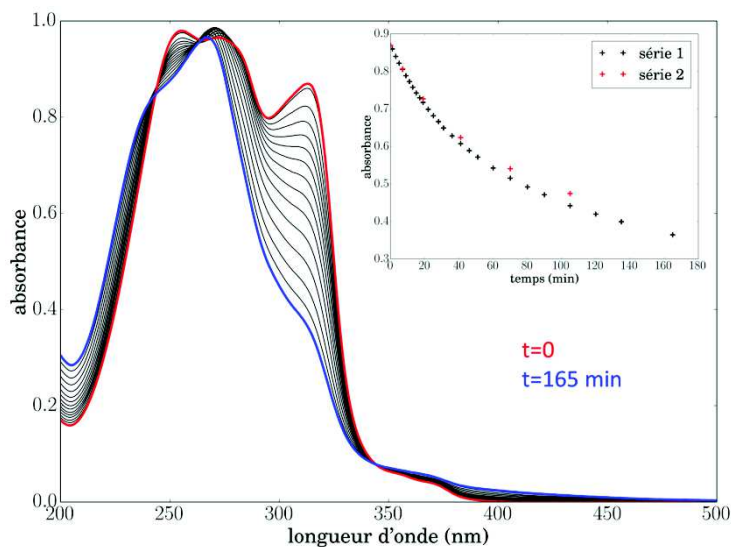


Figure 74 : évolution des spectres d'absorption de 3 sous irradiation (un spectre sur deux est représenté) ; encart : évolution de l'absorbance à 313 nm en fonction du temps d'irradiation pour les deux séries de mesures

6.2.2 Traitement des données

L'absence de produits de décomposition bien définis empêche d'utiliser des techniques de déconvolution classiques pour quantifier la vitesse de décomposition des molécules étudiées. Une approche différente utilisant le taux de décomposition à l'origine est donc choisie, ce qui permet d'obtenir une estimation de la sensibilité des molécules à l'irradiation. Cette technique a pour inconvénient de sous-estimer la vitesse de décomposition, mais reste néanmoins un bon indicateur. Pour chaque oligomère, le nombre N_0 de molécules initialement présentes dans la cuve peut être calculé :

$$N_0 = C_i * V * N_A$$

avec C_i concentration initiale, V volume de la cuve et N_A nombre d'Avogadro

Ensuite, le nombre de photons incidents par seconde sur la cuve Np peut être calculé :

$$Np = P * \frac{h * c}{\lambda}$$

avec P puissance incidente, h constante de Planck, c vitesse de la lumière dans le vide et λ longueur d'onde d'émission de la lampe (254 nm)

Le nombre de photons Np_t absorbés par la solution entre deux mesures peut être approximé de façon linéaire :

$$Np_t = Np * \Delta t * \left(1 - 10^{-\frac{A_{t-1} + A_t}{2}}\right)$$

avec Δt intervalle de temps, A_t absorbance au point actuel et A_{t-1} absorbance au point précédent

Pour estimer le taux de décomposition, nous supposons qu'au début de l'irradiation, seule la molécule de départ se décompose (pas de décomposition des produits de décomposition). Le nombre de molécules N_t restantes à l'instant t pour chaque longueur d'onde peut alors être calculé :

$$N_t = \frac{A_t}{A_0} * N_0$$

Pour chaque longueur d'onde, le nombre de molécules restantes en fonction du nombre de photons absorbés est ensuite représenté. Dans un second temps, la pente à l'origine est calculée à l'aide des premiers points, et la longueur d'onde pour laquelle cette pente est minimale (maximum négatif) est sélectionnée. Cette longueur d'onde est celle pour laquelle la différence relative d'absorbance entre le produit initial et le(s) produit(s) de décomposition est la plus grande. Le taux de décomposition est considéré égal à la pente à l'origine à cette longueur d'onde.

6.2.3 Résultats

Le traitement présenté est appliqué aux séries 1 des oligomères, étant donné que ce sont celles avec le plus de points. Les étapes du traitement sont représentées graphiquement Figure 75 pour **1a**, Figure 76 pour **2a** et Figure 77 pour **3**. Le Tableau 28 compile les taux de décomposition obtenus.

molécule	taux décomposition (molécule/photon absorbé)
1a	$2,1 \cdot 10^{-4}$
2a	$1,6 \cdot 10^{-2}$
3	$1,7 \cdot 10^{-3}$

Tableau 28 : Taux de décomposition sous irradiation UV à 254nm

Le taux de décomposition peut être assimilé à un rendement quantique de photodestruction, c'est-à-dire le ratio du nombre d'évènements de décomposition sur le nombre total de photons absorbés. Plus cette valeur est faible, plus la molécule est résistante à l'irradiation UV. L'ordre de stabilité est donc le suivant, avec un ordre de grandeur entre chaque taux de décomposition **1a** > **3** > **2a**. La présence de la liaison entre heptazine semble donc fortement fragiliser les oligomères. En effet, dans le cas de **2a**, la probabilité pour un photon de décomposer une molécule est de 1,6%, ce qui dénote une faible résistance à l'irradiation. Le fait que **3** présente un taux de décomposition plus faible peut s'expliquer par des mécanismes de recombinaison différents. Cette hypothèse est d'ailleurs appuyée par le fait que les rendements quantiques de fluorescence soient aussi un ordre de grandeur au-dessus pour **3** par rapport à **2a**.

Il peut être intéressant de comparer les flux de photons absorbés de l'expérience de vieillissement et celui de la photolyse éclair. Dans le cas du vieillissement, le flux F initial de photons absorbés par seconde est donné par :

$$F = \frac{Np}{N_0} * (1 - 10^{-A_0})$$

avec A_0 absorbance à $t=0$ à 254 nm

Des valeurs de F de 0,66 pour **1a**, 0,76 pour **2a**, 0,95 pour **3** sont obtenues, ce qui signifie que les processus sont mono-photoniques, comme pour les expériences de photolyse éclair. Les phénomènes mis en jeu ne sont cependant pas comparables, étant donné que toutes les molécules sont excitées quasi-simultanément en photolyse éclair, ce qui n'est pas le cas dans l'expérience d'irradiation à 254 nm.

Il est intéressant de comparer ces valeurs à celles obtenues dans la littérature, afin d'évaluer la résistance relative des oligomères à l'irradiation. Des expériences similaires à celles présentées dans cette étude ont été réalisées par Song et al. sur la fluorescéine, un fluorophore communément utilisé en microscopie^[67]. L'irradiation est réalisée entre 450 et 490 nm et la décomposition est suivie par l'évolution de l'intensité de l'émission. Les auteurs ont réalisé à partir de ces résultats une étude complète des mécanismes de photoblanchiment. Une autre étude a permis de mesurer les taux de décomposition de la fluorescéine, qui sont de $2,8 \cdot 10^{-5}$ en présence d'oxygène et de $2,8 \cdot 10^{-6}$ en solution dégazée^[68]. Ces valeurs sont bien inférieures à celles observées pour **1a**, **2a** et **3**, de un à trois ordres de grandeurs, ce qui montre une certaine photosensibilité des oligomères.

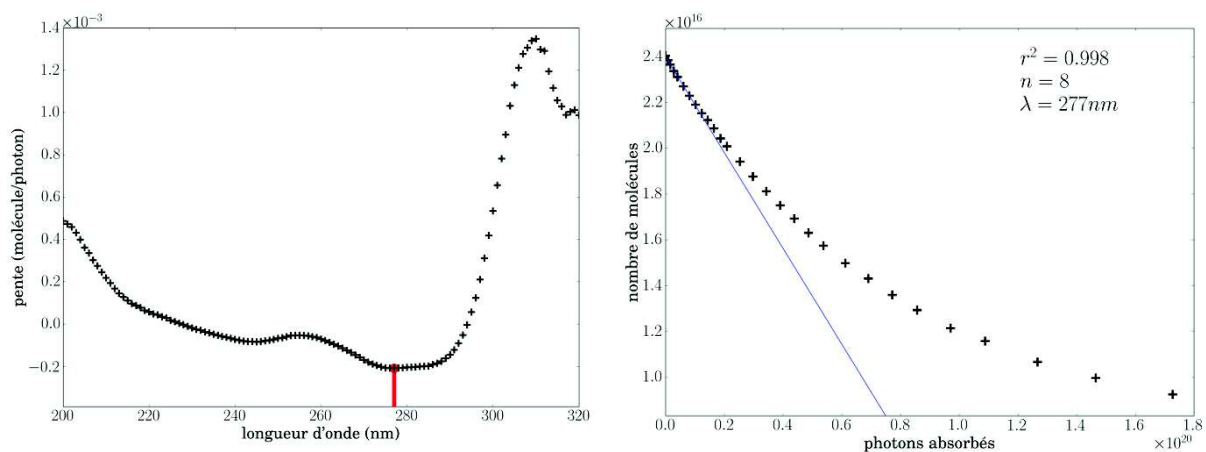


Figure 75 : analyse des spectres de 1a sous irradiation. A gauche : pente de $N=f(Np)$ en fonction de la longueur d'onde avec le minimum à 277 nm indiqué en rouge ; à droite ; courbe et régression linéaire effectuée à ce minimum

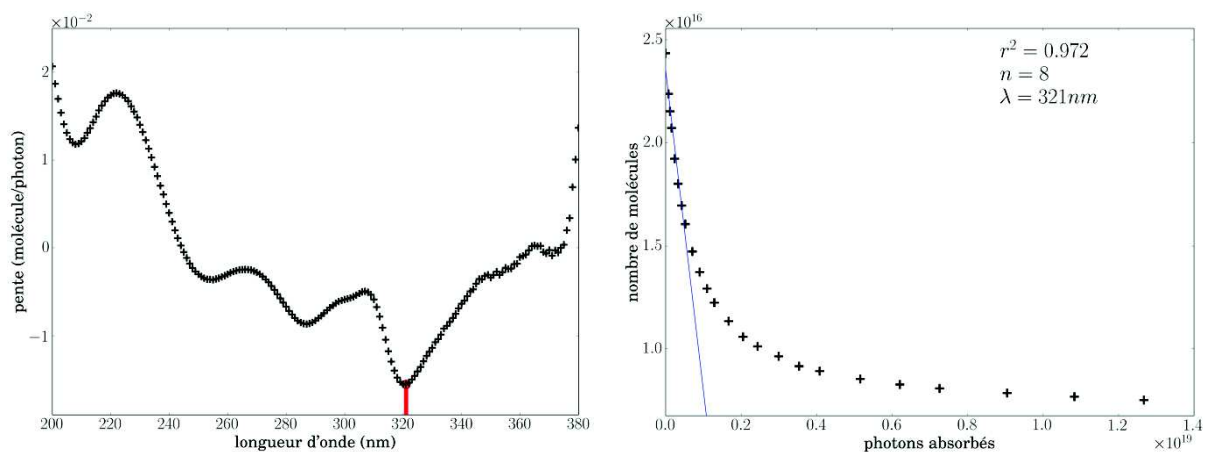


Figure 76 : analyse des spectres de 2a sous irradiation. A gauche : pente de $N=f(Np)$ en fonction de la longueur d'onde avec le minimum à 321 nm indiqué en rouge ; à droite ; courbe et régression linéaire effectuée à ce minimum

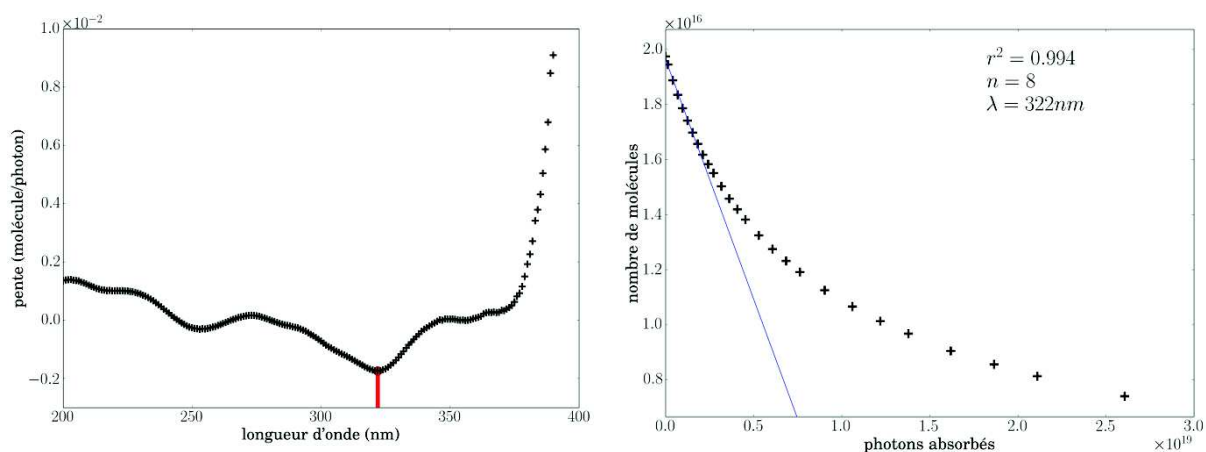


Figure 77 : analyse des spectres de 3 sous irradiation. A gauche : pente de $N=f(Np)$ en fonction de la longueur d'onde avec le minimum à 322 nm indiqué en rouge ; à droite ; courbe et régression linéaire effectuée à ce minimum

7 Voltampérométrie cyclique

Les propriétés électrochimiques des oligomères **1a**, **2a** et **3** ont été étudiées par voltampérométrie cyclique (détails en Matériels et Méthodes). Cette technique permet d'avoir accès à une estimation des potentiels redox de nos molécules, et peut aussi donner des informations sur la stabilité de l'analyte sous ses formes oxydée ou réduite. Ces informations sont particulièrement intéressantes dans le cadre de la photodissociation de l'eau. En effet, la position des potentiels d'oxydoréduction par rapport à ceux des couples de l'eau H^+/H_2 (-0,41 V/ENH à pH 7) et $\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$ (0,82 V/ENH à pH 7) permettra de savoir si les oligomères peuvent thermodynamiquement réaliser cette réaction.

Le voltampérogramme obtenu pour le monomère **1a** dans l'acétonitrile est représenté en Figure 78. En oxydation, une seule vague est observée, complètement irréversible à 2,111 V/ENH. Il est d'ailleurs notable que le premier transfert d'électron s'accompagne d'une décomposition du radical cation correspondant, comme l'atteste la passivation de l'électrode observée lors des cycles suivants. En réduction, aucune vague n'est observée pour **1a**, ce qui est dû au fait que le potentiel de réduction est situé en dehors de la fenêtre électrochimique de l'électrolyte. En effet, si le DMSO est utilisé à la place de l'acétonitrile, un transfert d'électron quasi-réversible à -2,171 V/ENH est observé (Figure 78).

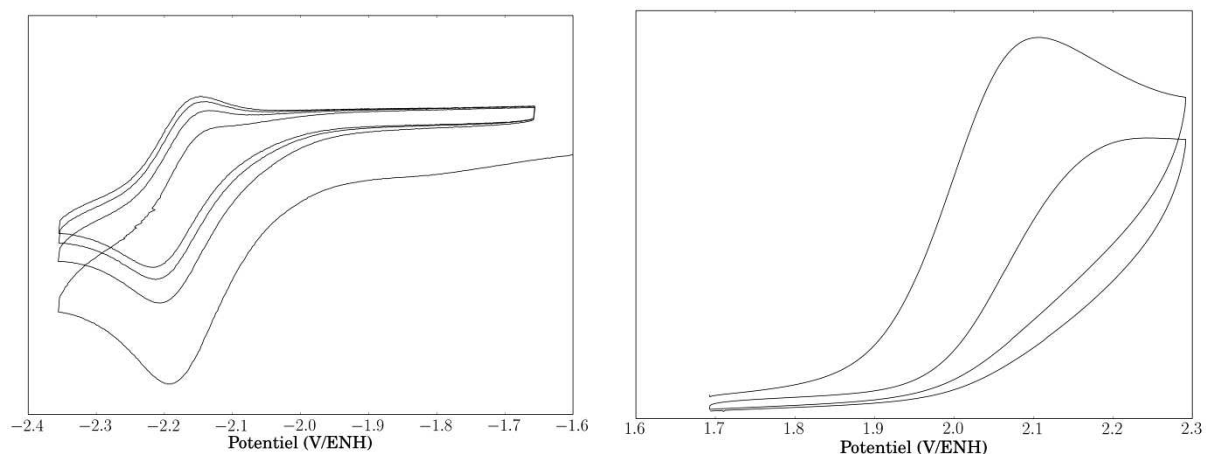


Figure 78 : voltampérométrie cyclique de **1a** en réduction dans le DMSO (à gauche) et en oxydation dans l'acétonitrile (à droite)

Pour le dimère **2a**, le voltampérogramme (Figure 79) montre en oxydation plusieurs vagues irréversibles, la première étant localisée à 2,119 V/ENH. Comme pour **1a**, on observe une passivation de l'électrode lors des cycles successifs.

Le comportement en réduction de **2a** est plus intéressant. En effet, une première vague quasi-réversible est observée à -1,632 V/ENH, suivie d'une seconde vague non-réversible probablement associée à un réarrangement chimique.

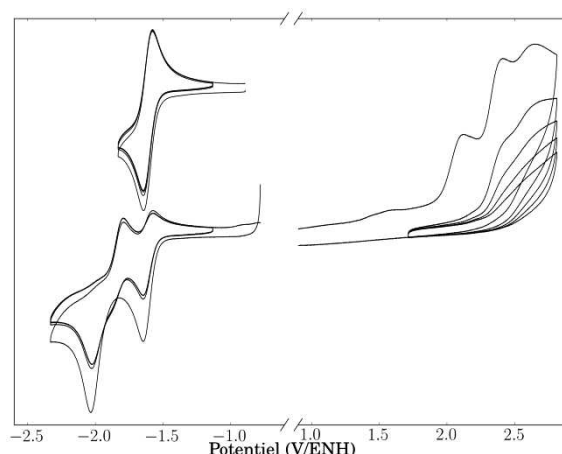


Figure 79 : voltampérométrie cyclique de 2a

Le voltampérogramme du trimère **3** (Figure 80) a un comportement similaire à celui du dimère **2a**. En oxydation, les vagues observées sont toujours irréversibles, la première étant située à 2,113 V/ENH. Et en réduction, plusieurs vagues sont observées, la première étant quasi-réversible et mesurée à -1,326 V/ENH.

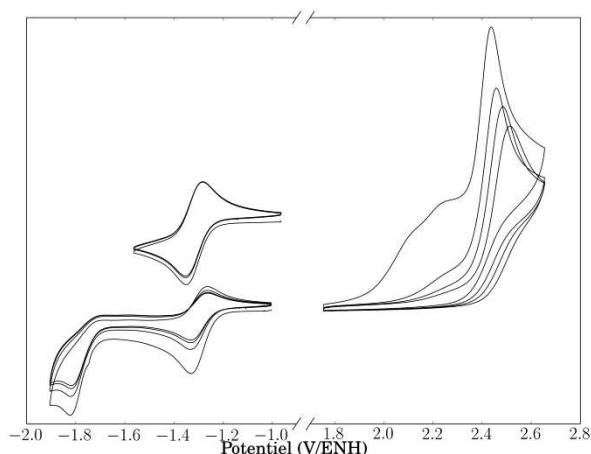


Figure 80 : voltampérométrie cyclique de 3

D'une manière générale, on voit que les vagues en oxydation sont irréversibles pour tous les oligomères, et que le potentiel de la vague ne varie quasiment pas, autour de 2,1 V/ENH. A l'opposé, en réduction, les vagues sont réversibles, et la valeur de leurs potentiels augmente fortement, avec une différence de 0,8 V entre **1a** et **3**. Ces comportements montrent que la nature des orbitales mises en jeu dans les deux cas est différente, comme les résultats de DFT vont nous le confirmer. Les évolutions des différents potentiels et de l'écart $E_{ox}-E_{red}$ sont récapitulées dans le Tableau 29. Une diminution rapide de $E_{ox}-E_{red}$ est visible de **1a** à **2a** (-0,531 V), et l'écart est plus faible entre **2a** et **3** (-0,312 V). Nous reviendrons plus en détails sur l'analyse de cette évolution dans le chapitre 5.

	1a	2a	3
$E_{1/2 \text{ red}} \text{ (V/ENH)}$	-2,171	-1,632	-1,326
$E_{ox} \text{ (V/ENH)}$	2,111	2,119	2,113
$E_{ox}-E_{red} \text{ (V)}$	4,282	3,751	3,439

Tableau 29 : évolution des potentiels de réduction et d'oxydation

8 Conclusion

Ce chapitre a permis de décrire l'ensemble des caractérisations physico-chimiques effectuées sur les oligomères linéaires synthétisés.

L'étude des structures de **1a** et **2a** obtenues par diffraction des rayons X permet une meilleure compréhension de l'arrangement spatial des oligomères. Ceci est particulièrement intéressant pour le dimère, étant donné qu'aucune structure de molécule similaire n'a encore été décrite. Ainsi, pour **2a**, l'angle entre les unités heptazines est élevé, de 66,67°. Cependant, les résultats de RMN ont montré que la liaison entre les heptazines était en libre rotation en solution à température ambiante. Ceci n'est pas le cas des groupements périphériques greffés afin de solubiliser les molécules. L'énergie de cette barrière de rotation a été déterminée par l'étude de spectres RMN à température variable à 84 kJ.mol⁻¹ pour les groupes diisobutylamines de **2a**.

Les résultats de spectroscopies UV-visible, d'émission et la voltampérométrie cyclique donnent accès à une meilleure connaissance des propriétés électroniques. Les oligomères possèdent une forte absorption dans l'UV, les coefficients d'extinction molaires étant de l'ordre de 10⁵. De plus, lors de l'augmentation de la taille de la chaîne des oligomères, l'effet bathochrome observé en absorption et en émission, ainsi que la diminution de la différence entre les potentiels d'oxydation et de réduction, traduisent une diminution du gap HOMO-LUMO de **1a** à **3**.

Un montage de photolyse éclair a été mis en place, et les mesures ont été automatisées. Les résultats préliminaires montrent l'existence d'un état excité pour **1a**, dont la durée de vie est de quelques microsecondes en solution. Une partie du spectre d'absorption de cet état a été déterminé. Le vieillissement sous irradiation UV a quant à lui mis en avant la photosensibilité des molécules en solution, et notamment de la liaison entre unités heptazine.

Afin de rationaliser les propriétés et les comportements observés dans ce chapitre, et d'en mieux comprendre l'origine, une étude DFT a été menée parallèlement à ces travaux. Celle-ci est l'objet du prochain chapitre.

9 Matériel et méthodes

9.1 Cristallographie

Les données de diffraction ont été enregistrées par un diffractomètre à géométrie kappa Oxford-Diffraction XCalibur S (radiation Mo-K α , monochromateur graphite, $\lambda = 0,71073$ Å). Les données sont collectées à une température de 150 K. Les paramètres de maille ont été obtenus avec les intensités détectées sur trois groupes de 5 images. La distance entre le cristal et le détecteur est de 4,5 cm. Le nombre de paramètres et d'images ont été déterminés en tenant compte de la symétrie de Laue de la maille, par l'utilisation du logiciel Oxford CrysAlisPro^[69]. Les données réduites collectées sont au nombre de 253 pour **1a** et 488 pour **2a**, pour des incréments de 1° en ω et avec des temps d'exposition de 30 s pour **1a** et 120 s pour **2a**. Les intensités uniques détectées sur toutes les images en utilisant le programme Red d'Oxford-diffraction ont été utilisées pour raffiner les valeurs des paramètres de la maille. La détermination de la forme du cristal permet la correction analytique de l'absorption, en utilisant le programme ABSPACK d'Oxford-diffraction^[70]. Les groupes d'espace ont été déterminés à partir des absences systématiques, et ont été confirmés par la résolution de la structure. Les structures ont été résolues en utilisant le logiciel Superflip^[71]. Tous les atomes non-hydrogène ont été trouvés par synthèse de Fourier différentielle et raffinés sur F^2 . Les hydrogènes ont été fixés en position idéale et raffinés avec un modèle de chevauchement.

9.2 Spectroscopies RMN, IR, absorption et émission

Les spectres RMN ont été enregistrés sur un spectromètre de résonnance magnétique Bruker 400 (^1H à 400 MHz, ^{13}C à 100 MHz), équipé d'un module de contrôle de température (gamme 223 K-353 K). Les déplacements chimiques en ^1H sont recalés par rapport au pic résiduel du solvant (toluène = 7,09 ppm; chloroforme = 7,24 ppm), et décrits de la façon suivante : déplacement chimique (δ), multiplicité (s = singulet, bs = singulet élargie, d = doublet, t = triplet, q = quadruplet, p = pentuplet, m = multiplet), constante(s) de couplage en Hz, intégration. Les déplacements chimiques en ^{13}C sont données par rapport au signal du solvant deutéré ^{13}C (toluène = 137,86 ppm; chloroforme = 77,23 ppm).

Les spectres infrarouge ont été enregistrés sur un spectromètre à transformée de Fourier (FTIR) Thermo Scientific Nicolet iS50, et sont donnée en nombres d'onde (cm^{-1}). Les échantillons sont préparés dans des pastilles sèches de KBr. Les mesures de spectroscopie UV-visible sont réalisées sauf mention contraire dans l'acétonitrile, dans une cuve en quartz Hellma 110-QS (trajet optique 10 mm), sur un spectromètre Perkin Elmer Lambda 950. Les mesures d'émission sont réalisées dans l'acétonitrile, dans une cuve en quartz Hellma 117.100F-QS (trajet optique 10x10 mm), sur un spectromètre de fluorescence Perkin Elmer LS55. Des filtres passe-haut sont utilisés afin de bloquer les longueurs d'ondes issues de l'émission et diffusées/réfléchies dans la cuve, ainsi que leurs harmoniques. Les rendements quantiques de fluorescence sont calculés dans l'acétonitrile, sur spectromètre Horiba Fluorolog équipé d'une sphère d'intégration. Les échantillons sont contenus dans un tube en silice Suprasil.

9.3 Photolyse éclair

Le laser est un Nd:YAG Quantel Brilliant B, de fréquence nominale 1064 nm, équipé d'un quadrupleur de fréquence permettant d'obtenir un faisceau monochromatique à 266 nm. La puissance du faisceau est mesurée par réflexion sur une lame semi-réfléchissante à 7% grâce à un puissance-mètre Ophir Nova. Deux obturateurs permettent d'occulter les faisceaux de la lampe et du laser en amont de l'échantillon.

Le réseau est un Jobin-Yvon Horiba Triax. L'intensité du faisceau sortant du réseau est mesurée par un photomultiplicateur Hamamatsu H7710-02. L'acquisition du signal est réalisée sur un oscilloscope numérique Tektronix DSA 601A. Le déclenchement de l'acquisition se fait via un signal de trig envoyé par le laser juste avant chaque impulsion.

La cuve est une cuve à circulation 4 faces Hellma 134.070-QS, de chemins optiques 4x10 mm. Le flux de solution est géré par un pousse-seringue, et est réglé à 2 mL/min pour toutes les mesures. La solution usagée est récupérée dans un erlenmeyer servant de poubelle.

Le système est piloté par une interface Labview qui a été développé pendant la thèse, et qui permet la programmation des mesures et l'acquisition automatisée de données, sans intervention extérieure de l'utilisateur.

9.4 Vieillessement

Les solutions de **1a**, **2a** et **3** dans de l'acétonitrile anhydre sont préparées sous atmosphère d'argon, en boîte à gants. Dans la boîte à gants, 380 μL de solution sont transférés dans une cuve en quartz, de chemin optique 1mm. La cuve est ensuite fermée par une vanne d'Young pour éviter la diffusion de l'air dans la solution. Les concentrations sont choisies telles que le maximum d'absorbance soit légèrement inférieur à 1 : 105 $\mu\text{mol.L}^{-1}$ pour **1**, 106 $\mu\text{mol.L}^{-1}$ pour **2a** et 86 $\mu\text{mol.L}^{-1}$ pour **3**.

L'irradiation est réalisée en utilisant des tubes Vilber Lourmat T15.C, émettant à 254 nm. La puissance reçue par l'échantillon est mesurée à l'aide d'une sonde Vilber Lourmat VLX 3W. Les puissances utilisées pour l'étude des oligomères sont données Tableau 30. La cuve est placée sous flux d'air continu, afin d'éviter l'échauffement et de garder une température constante de la solution. L'échantillon est exposé à l'irradiation UV à différents intervalles de temps, et la décomposition est suivie par spectroscopie d'absorption UV-visible, enregistrée sur un spectromètre Perkin-Elmer Lambda 950.

molécule	puissance (mW)
1a	17,5
2a	16,4
3	16,4

Tableau 30 : puissance reçue sur l'intégralité de la surface de la cuve lors de l'expérience d'irradiation

9.5 Électrochimie

La voltampérométrie cyclique a été réalisée en boîte à gants, avec un potentiostat BioLogic SP300 (avec des cartes optionnelles pour la spectroscopie d'impédance, les bas courants et l'analogique). Les mesures ont été réalisées dans une configuration à trois électrodes : électrode de travail en carbone vitreux (diamètre 3 mm), contre-électrode en platine et électrode de référence maison Ag/AgCl. L'électrolyte est une solution à 0,1 M de $n\text{Bu}_4\text{PF}_6$ dans l'acétonitrile. L'étude de **1a** en réduction est aussi réalisée dans une solution à 0,1 M de $n\text{Bu}_4\text{PF}_6$ dans le DMSO.

Tous les potentiels sont calibrés en utilisant le ferrocène comme référence ($E^0_{\text{Fc}^+/\text{Fc}} = 0,630 \text{ V/ENH}$ dans l'acétonitrile, $E^0_{\text{Fc}^+/\text{Fc}} = 0,628 \text{ V/ENH}$ dans le DMSO)^[72]. Avant chaque voltampérogramme, l'électrode de travail est polie avec un tissu imprégné d'alumine à 0,05 μm , et est ensuite rincée plusieurs fois avec de l'acétonitrile.

10 Références bibliographiques

- [1] B. Traber, T. Oeser, R. Gleiter, M. Goebel, and R. Wortmann, "Donor-Substituted Heptaazaphenalene as a Nonlinear Optically Active Molecule with Multiple Charge-Transfer Transitions," *Eur. J. Org. Chem.*, vol. 2004, no. 21, pp. 4387–4390, 2004.
- [2] A. Schwarzer and E. Kroke, "A series of aryl-/alkyl-substituted melems," *New J Chem*, vol. 35, no. 4, pp. 953–958, 2011.
- [3] S. Chu, C. Wang, J. Feng, Y. Wang, and Z. Zou, "Melem: A metal-free unit for photocatalytic hydrogen evolution," *Int. J. Hydrog. Energy*, vol. 39, no. 25, pp. 13519–13526, Aug. 2014.
- [4] V. W. Lau, M. B. Mesch, V. Duppel, V. Blum, J. Senker, and B. V. Lotsch, "Low-Molecular-Weight Carbon Nitrides for Solar Hydrogen Evolution," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 137, no. 3, pp. 1064–1072, Jan. 2015.
- [5] B. Spingler, S. Schnidrig, T. Todorova, and F. Wild, "Some thoughts about the single crystal growth of small molecules," *CrystEngComm*, vol. 14, no. 3, pp. 751–757, 2012.
- [6] B. Jürgens, E. Irran, J. Senker, P. Kroll, H. Müller, and W. Schnick, "Melem (2,5,8-Triamino-tri-s-triazine), an Important Intermediate during Condensation of Melamine Rings to Graphitic Carbon Nitride: Synthesis, Structure Determination by X-ray Powder Diffractometry, Solid-State NMR, and Theoretical Studies," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 125, no. 34, pp. 10288–10300, Aug. 2003.
- [7] D. R. Miller, D. C. Swenson, and E. G. Gillan, "Synthesis and Structure of 2,5,8-Triazido-s-Heptazine: An Energetic and Luminescent Precursor to Nitrogen-Rich Carbon Nitrides," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 126, no. 17, pp. 5372–5373, 2004.
- [8] S. Tragl and H.-J. Meyer, "Die Schichtstruktur von Cyamelurchlorid $\text{C}_6\text{N}_7\text{Cl}_3$," *Z. Anorg. Allg. Chem.*, vol. 631, no. 12, pp. 2300–2302, 2005.
- [9] W. Jörg, E.-G. N. E. A, and K. Edwin, "The structure and tautomerism of cyameluric acid," *Z. Für Naturforschung B J. Chem. Sci.*, vol. 61, no. 8, pp. 975–978, 2006.
- [10] N. E. A. El-Gamel, L. Seyfarth, J. Wagler, H. Ehrenberg, M. Schwarz, J. Senker, and E. Kroke, "The Tautomeric Forms of Cyameluric Acid Derivatives," *Chem. – Eur. J.*, vol. 13, no. 4, pp. 1158–1173, 2007.
- [11] I. J. Bruno, J. C. Cole, P. R. Edgington, M. Kessler, C. F. Macrae, P. McCabe, J. Pearson, and R. Taylor, "New software for searching the Cambridge Structural Database and visualizing crystal structures," *Acta Crystallogr. Sect. B*, vol. 58, no. 3 Part 1, pp. 389–397, Jun. 2002.
- [12] X. Wang, K. Maeda, A. Thomas, K. Takanabe, G. Xin, J. M. Carlsson, K. Domen, and M. Antonietti, "A metal-free polymeric photocatalyst for hydrogen production from water under visible light," *Nat Mater*, vol. 8, no. 1, pp. 76–80, Jan. 2009.

- [13] T. Tyborski, C. Merschjann, S. Orthmann, F. Yang, M.-C. Lux-Steiner, and T. Schedel-Niedrig, "Crystal structure of polymeric carbon nitride and the determination of its process-temperature-induced modifications," *J. Phys. Condens. Matter*, vol. 25, no. 39, p. 395402, 2013.
- [14] G. Algara-Siller, N. Severin, S. Y. Chong, T. Björkman, R. G. Palgrave, A. Laybourn, M. Antonietti, Y. Z. Khimyak, A. V. Krashennnikov, J. P. Rabe, U. Kaiser, A. I. Cooper, A. Thomas, and M. J. Bojdys, "Triazine-Based Graphitic Carbon Nitride: a Two-Dimensional Semiconductor," *Angew. Chem. Int. Ed.*, vol. 53, no. 29, pp. 7450–7455, 2014.
- [15] D. D. L. Chung, "Review Graphite," *J. Mater. Sci.*, vol. 37, no. 8, pp. 1475–1489, Apr. 2002.
- [16] Base Chem, "Diisobutylamine." [Online]. Available: <http://www.basechem.org/chemical/1693>.
- [17] Base Chem, "1-Butylamine." [Online]. Available: <http://www.basechem.org/chemical/1433>.
- [18] T. Saplinova, V. Bakumov, T. Gmeiner, J. Wagler, M. Schwarz, and E. Kroke, "2,5,8-Trihydrazino-s-heptazine: A Precursor for Heptazine-based Iminophosphoranes," *Z. Für Anorg. Allg. Chem.*, vol. 635, no. 15, pp. 2480–2487, Dec. 2009.
- [19] B. V. Lotsch, M. Döblinger, J. Sehnert, L. Seyfarth, J. Senker, O. Oeckler, and W. Schnick, "Unmasking Melon by a Complementary Approach Employing Electron Diffraction, Solid-State NMR Spectroscopy, and Theoretical Calculations—Structural Characterization of a Carbon Nitride Polymer," *Chem. – Eur. J.*, vol. 13, no. 17, pp. 4969–4980, 2007.
- [20] A. P. Hyengoyan, S. S. Mamyan, T. A. Gomktsyan, E. N. Hambardzumyan, A. S. Vorskanyan, K. A. Eliazyan, V. A. Pivazyanyan, and V. V. Dovlatyan, "Hindered Internal Rotation about a C-N Bond in Some Trisubstituted 1,3,5-Triazines," *Chem. Heterocycl. Compd.*, vol. 41, no. 8, pp. 1059–1061, Aug. 2005.
- [21] A. Stanger, "What is... aromaticity: a critique of the concept of aromaticity—can it really be defined?," *Chem. Commun.*, no. 15, pp. 1939–1947, Mar. 2009.
- [22] P. von R. Schleyer, "Introduction: Aromaticity," *Chem. Rev.*, vol. 101, no. 5, pp. 1115–1118, May 2001.
- [23] J. Kruszewski and T. M. Krygowski, "Definition of aromaticity basing on the harmonic oscillator model," *Tetrahedron Lett.*, vol. 13, no. 36, pp. 3839–3842, Jan. 1972.
- [24] T. M. Krygowski and M. K. Cyrański, "Structural Aspects of Aromaticity," *Chem. Rev.*, vol. 101, no. 5, pp. 1385–1420, May 2001.
- [25] J. Poater, X. Fradera, M. Duran, and M. Solà, "The Delocalization Index as an Electronic Aromaticity Criterion: Application to a Series of Planar Polycyclic Aromatic Hydrocarbons," *Chem. – Eur. J.*, vol. 9, no. 2, pp. 400–406, Jan. 2003.
- [26] F. Feixas, E. Matito, J. Poater, and M. Solà, "On the performance of some aromaticity indices: A critical assessment using a test set," *J. Comput. Chem.*, vol. 29, no. 10, pp. 1543–1554, Jul. 2008.
- [27] F. Feixas, E. Matito, J. Poater, and M. Solà, "Quantifying aromaticity with electron delocalisation measures," *Chem. Soc. Rev.*, vol. 44, no. 18, pp. 6434–6451, Sep. 2015.
- [28] R. Benassi, P. Lazzeretti, and F. Taddei, "Magnetic criteria for aromaticity," *J. Phys. Chem.*, vol. 79, no. 8, pp. 848–851, Apr. 1975.
- [29] R. Gershoni-Poranne and A. Stanger, "Magnetic criteria of aromaticity," *Chem. Soc. Rev.*, Jun. 2015.
- [30] R. H. Mitchell, "Measuring Aromaticity by NMR," *Chem. Rev.*, vol. 101, no. 5, pp. 1301–1316, May 2001.
- [31] S. Pelloni, A. Ligabue, and P. Lazzeretti, "Ring-Current Models from the Differential Biot-Savart Law," *Org. Lett.*, vol. 6, no. 24, pp. 4451–4454, Nov. 2004.
- [32] R. G. Viglione, R. Zanasi, and P. Lazzeretti, "Are Ring Currents Still Useful to Rationalize the Benzene Proton Magnetic Shielding?," *Org. Lett.*, vol. 6, no. 13, pp. 2265–2267, Jun. 2004.
- [33] T. Heine, C. Corminboeuf, and G. Seifert, "The Magnetic Shielding Function of Molecules and Pi-Electron Delocalization," *Chem. Rev.*, vol. 105, no. 10, pp. 3889–3910, Oct. 2005.
- [34] J. F. M. Oth, E. P. Woo, and F. Sondheimer, "Unsaturated macrocyclic compounds. LXXXIX. Dianion of [18]annulene," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 95, no. 22, pp. 7337–7345, Oct. 1973.

- [35] Z. Chen, C. S. Wannere, C. Corminboeuf, R. Puchta, and P. von R. Schleyer, "Nucleus-Independent Chemical Shifts (NICS) as an Aromaticity Criterion," *Chem. Rev.*, vol. 105, no. 10, pp. 3842–3888, Oct. 2005.
- [36] D. Geuenich, K. Hess, F. Köhler, and R. Herges, "Anisotropy of the Induced Current Density (ACID), a General Method To Quantify and Visualize Electronic Delocalization," *Chem. Rev.*, vol. 105, no. 10, pp. 3758–3772, Oct. 2005.
- [37] J. Yang, X. Gong, and G. Wang, "Structure, aromaticity, stability, and energetic performance of the analogues and derivatives of s-heptazine," *J. Mol. Model.*, vol. 20, no. 8, pp. 1–10, Jul. 2014.
- [38] A. Stanger, "Nucleus-Independent Chemical Shifts (NICS): Distance Dependence and Revised Criteria for Aromaticity and Antiaromaticity," *J. Org. Chem.*, vol. 71, no. 3, pp. 883–893, Feb. 2006.
- [39] M. Solà, F. Feixas, J. O. C. Jiménez-Halla, E. Matito, and J. Poater, "A Critical Assessment of the Performance of Magnetic and Electronic Indices of Aromaticity," *Symmetry*, vol. 2, no. 2, pp. 1156–1179, Jun. 2010.
- [40] V. D. Ghule, R. Sarangapani, P. M. Jadhav, and R. K. Pandey, "Computational design and structure–property relationship studies on heptazines," *J. Mol. Model.*, vol. 17, no. 11, pp. 2927–2937, Feb. 2011.
- [41] A. R. Katritzky, D. C. Oniciu, I. Ghiviriga, and R. A. Barcock, "4,6-Bis- and 2,4,6-tris-(N,N-dialkylamino)-s-triazines: synthesis, NMR spectra and restricted rotations," *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2*, no. 4, pp. 785–792, Jan. 1995.
- [42] R. S. Hosmane, M. A. Rossman, and N. J. Leonard, "Synthesis and structure of tri-s-triazine," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 104, no. 20, pp. 5497–5499, Oct. 1982.
- [43] F. Declerck, R. Degroote, J. De Lannoy, R. Nasielski-Hinkens, and J. Nasielski, "Effets Électroniques dans les Systèmes Hétérocycliques Aromatiques Spectres de Résonance Magnétique Nucléaire de Pyridazines, Pyrimidines et S-Triazines Substituées," *Bull. Sociétés Chim. Belg.*, vol. 74, no. 3–4, pp. 119–128, Jan. 1965.
- [44] A. I. Finkel'shtein and N. V. Spiridonova, "CHEMICAL PROPERTIES AND MOLECULAR STRUCTURE OF DERIVATIVES OF sym -HEPTAZINE [1,3,4,6,7,9,9b-HEPTAAZAPHENALENE, TRI-1,3,5-TRIAZINE]," *Russ. Chem. Rev.*, vol. 33, no. 7, p. 400, 1964.
- [45] E. Kroke, M. Schwarz, E. Horath-Bordon, P. Kroll, B. Noll, and A. D. Norman, "Tri-s-triazine derivatives. Part I. From trichloro-tri-s-triazine to graphitic C₃N₄ structures," *New J Chem*, vol. 26, no. 5, pp. 508–512, 2002.
- [46] B. V. Lotsch and W. Schnick, "New Light on an Old Story: Formation of Melam during Thermal Condensation of Melamine," *Chem. – Eur. J.*, vol. 13, no. 17, pp. 4956–4968, 2007.
- [47] Y. Chen, B. Wang, S. Lin, Y. Zhang, and X. Wang, "Activation of $n \rightarrow \pi^*$ Transitions in Two-Dimensional Conjugated Polymers for Visible Light Photocatalysis," *J. Phys. Chem. C*, vol. 118, no. 51, pp. 29981–29989, Dec. 2014.
- [48] A. B. Jorge, D. J. Martin, M. T. S. Dhanoa, A. S. Rahman, N. Makwana, J. Tang, A. Sella, F. Corà, S. Firth, J. A. Darr, and P. F. McMillan, "H₂ and O₂ Evolution from Water Half-Splitting Reactions by Graphitic Carbon Nitride Materials," *J. Phys. Chem. C*, vol. 117, no. 14, pp. 7178–7185, 2013.
- [49] Y. Zhang, Q. Pan, G. Chai, M. Liang, G. Dong, Q. Zhang, and J. Qiu, "Synthesis and luminescence mechanism of multicolor-emitting g-C₃N₄ nanopowders by low temperature thermal condensation of melamine," *Sci Rep*, vol. 3, Jun. 2013.
- [50] C. Merschjann, T. Tyborski, S. Orthmann, F. Yang, K. Schwarzburg, M. Lublow, M.-C. Lux-Steiner, and T. Schedel-Niedrig, "Photophysics of polymeric carbon nitride: An optical quasimonomer," *Phys Rev B*, vol. 87, no. 20, p. 205204, May 2013.
- [51] A. Schwarzer, U. Böhme, and E. Kroke, "Use of Melem as a Nucleophilic Reagent to Form the Triphthalimide C₆N₇(phthal)₃—New Targets and Prospects," *Chem. – Eur. J.*, vol. 18, no. 38, pp. 12052–12058, 2012.
- [52] F. Vollmer, W. Rettig, and E. Birckner, "Photochemical mechanisms producing large fluorescence stokes shifts," *J. Fluoresc.*, vol. 4, no. 1, pp. 65–69, Mar. 1994.

- [53] X. Zhang, X. Xie, H. Wang, J. Zhang, B. Pan, and Y. Xie, "Enhanced Photoresponsive Ultrathin Graphitic-Phase C₃N₄ Nanosheets for Bioimaging," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 135, no. 1, pp. 18–21, Dec. 2012.
- [54] G. Porter, "Flash Photolysis and Spectroscopy. A New Method for the Study of Free Radical Reactions," *Proc. R. Soc. Lond. Math. Phys. Eng. Sci.*, vol. 200, no. 1061, pp. 284–300, Jan. 1950.
- [55] J. Sukegawa, C. Schubert, X. Zhu, H. Tsuji, D. M. Guldi, and E. Nakamura, "Electron transfer through rigid organic molecular wires enhanced by electronic and electron–vibration coupling," *Nat. Chem.*, vol. 6, no. 10, pp. 899–905, Oct. 2014.
- [56] J. C. Scaiano, "Nanosecond Laser Flash Photolysis: A Tool for Physical Organic Chemistry," in *Reactive Intermediate Chemistry*, R. A. Moss, S. Platz, and J. J. J. Eds. John Wiley & Sons, Inc., 2003, pp. 847–871.
- [57] K. Hayashi, M. Irie, J. Kiwi, and W. Schnabel, "Laser Flash Photolysis Studies of Copolymers of Phenyl Vinyl Ketone and Vinyl naphthalene in Benzene Solution," *Polym. J.*, vol. 9, no. 1, pp. 41–45, Jan. 1977.
- [58] I. Naito and W. Schnabel, "Laser Flash Photolysis Studies of Some Aliphatic Ketone Polymers and the Model Compound, 3,3-Dimethyl-2-butanone," *Polym. J.*, vol. 16, no. 2, pp. 81–88, Feb. 1984.
- [59] N. Kometani, H. Doi, K. Asami, and Y. Yonezawa, "Laser flash photolysis study of the photochemical formation of colloidal Ag nanoparticles in the presence of benzophenone," *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 4, no. 20, pp. 5142–5147, Jan. 2002.
- [60] D. Bahnemann, A. Henglein, J. Lilie, and L. Spanhel, "Flash photolysis observation of the absorption spectra of trapped positive holes and electrons in colloidal titanium dioxide," *J. Phys. Chem.*, vol. 88, no. 4, pp. 709–711, Feb. 1984.
- [61] D. Holten and M. W. Windsor, "Picosecond Flash Photolysis in Biology and Biophysics," *Annu. Rev. Biophys. Bioeng.*, vol. 7, no. 1, pp. 189–227, 1978.
- [62] U. Lachish, A. Shafferman, and G. Stein, "Intensity dependence in laser flash photolysis experiments: Hydrated electron formation from ferrocyanide, tyrosine, and tryptophan," *J. Chem. Phys.*, vol. 64, no. 10, pp. 4205–4211, May 1976.
- [63] I. A. Shkrob and M. C. Sauer, "Electron Localization in Liquid Acetonitrile," *J. Phys. Chem. A*, vol. 106, no. 39, pp. 9120–9131, Oct. 2002.
- [64] C. Xia, J. Peon, and B. Kohler, "Femtosecond electron ejection in liquid acetonitrile: Evidence for cavity electrons and solvent anions," *J. Chem. Phys.*, vol. 117, no. 19, pp. 8855–8866, 2002.
- [65] S. C. Doan and B. J. Schwartz, "Ultrafast Studies of Excess Electrons in Liquid Acetonitrile: Revisiting the Solvated Electron/Solvent Dimer Anion Equilibrium," *J. Phys. Chem. B*, vol. 117, no. 16, pp. 4216–4221, Apr. 2013.
- [66] D. V. Bent and E. Hayon, "Formation and reactions of the triplet state of sym-triazine in solution studied by laser spectroscopy," *Chem. Phys. Lett.*, vol. 31, no. 2, pp. 325–327, Mar. 1975.
- [67] L. Song, E. J. Hennink, I. T. Young, and H. J. Tanke, "Photobleaching kinetics of fluorescein in quantitative fluorescence microscopy," *Biophys. J.*, vol. 68, no. 6, pp. 2588–2600, Jun. 1995.
- [68] A. Demchenko, Ed., "Sensing Inside Living Cells and Tissues," in *Introduction to Fluorescence Sensing*, Springer Netherlands, 2009, pp. 455–506.
- [69] *CrysAlisPro*. Agilent Technologies, 2013.
- [70] R. C. Clark and J. S. Reid, "The analytical calculation of absorption in multifaceted crystals," *Acta Crystallogr. Sect. A*, vol. 51, no. 6, pp. 887–897, Nov. 1995.
- [71] L. Palatinus and G. Chapuis, "it SUPERFLIP – a computer program for the solution of crystal structures by charge flipping in arbitrary dimensions," *J. Appl. Crystallogr.*, vol. 40, no. 4, pp. 786–790, Aug. 2007.
- [72] I. Noviadri, K. N. Brown, D. S. Fleming, P. T. Gulyas, P. A. Lay, A. F. Masters, and L. Phillips, "The Decamethylferrocenium/Decamethylferrocene Redox Couple: A Superior Redox Standard to the Ferrocenium/Ferrocene Redox Couple for Studying Solvent Effects on the Thermodynamics of Electron Transfer," *J. Phys. Chem. B*, vol. 103, no. 32, pp. 6713–6722, Aug. 1999.

Chapitre 4 :

Étude calculatoire des oligomères

Sommaire

1	INTRODUCTION	145
2	ÉLEMENTS DE CHIMIE NUMERIQUE.....	146
2.1	THEORIE QUANTIQUE.....	146
2.2	METHODES <i>AB INITIO</i>	146
2.3	THEORIE FONCTIONNELLE DE LA DENSITE.....	148
2.4	SOLVATATION	150
2.5	LOGICIELS.....	151
3	STRUCTURE MOLECULAIRE.....	152
4	ÉNERGIES DE ROTATION	153
5	INFRAROUGE	155
6	UV VISIBLE.....	156
6.1	COMMENTAIRE GENERAL.....	156
6.2	MODELES DE MONOMERES	156
6.3	MODELES DE DIMERES	161
6.4	MODELE DU TRIMERE 3.....	166
6.5	BILAN DES CALCULS TD-DFT	167
7	VOLTAMPEROMETRIE CYCLIQUE	168
8	CONCLUSION	170
9	MATERIEL ET METHODES.....	171
10	REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES	172

1 Introduction

Nous avons pu, dans le chapitre précédent, identifier les principales caractéristiques physico-chimiques des oligomères par des moyens expérimentaux. Cependant, certaines questions restent toujours sans réponse comme l'origine du dédoublement observé en RMN ou encore la nature des transitions en spectroscopie UV-vis d'absorption.

Pour essayer de mieux cerner ces caractéristiques et rationaliser les comportements observés, des calculs théoriques ont été menés sur les oligomères synthétisés, mais aussi sur d'autres molécules modèles comme le melem ou le dimelem. De nombreuses études ont déjà appliqué cette approche pour le gCN ou les oligomères d'heptazine, que cela soit au niveau de la structure^{[1]–[6]}, des propriétés spectroscopiques^[4] ou photocatalytiques^{[7], [8]}.

Dans un premier temps, une brève introduction aux concepts et aux méthodes de chimie numérique sera réalisée. Ceci permettra d'éclairer les différents choix de cette étude.

Dans un second temps, les résultats obtenus seront présentés. Les structures optimisées, point de départ pour tous les calculs suivants, seront tout d'abord discutées. Puis l'aspect énergétique des rotations dans les oligomères sera abordé, et les valeurs calculées seront comparées à celles obtenues en RMN à température variable. Il sera ensuite question des propriétés spectroscopiques des oligomères, et notamment de l'absorption UV-visible. L'influence de la nature des groupements et de leur rotation fera l'objet d'un intérêt particulier. Enfin, les potentiels redox évalués par le calcul seront présentés, et l'origine de la réversibilité ou de la non-réversibilité expérimentale sera discutée.

J'ai commencé à réaliser les calculs avec le logiciel ORCA, afin d'obtenir les géométries optimisées des formes neutres des oligomères. J'ai aussi réalisé quelques essais préliminaires de calculs des transitions UV-visible. Cependant, afin d'exploiter au maximum les capacités des méthodes numériques en vue de la rationalisation des propriétés mesurées, les calculs ont été confiés à un membre du laboratoire spécialiste de ces méthodes, Jean-Marie Mouesca. En partant des géométries optimisées que je lui ai fournies, il a réalisé l'ensemble des calculs des propriétés présentées. L'exploitation et l'interprétation des résultats, ainsi que le choix des calculs utiles à la compréhension des phénomènes, ont été conjointement menés.

2 Éléments de chimie numérique

Nous allons premièrement aborder quelques éléments de chimie numérique. Dans cette étude, on se place en tant qu'utilisateur de calculs de chimie théorique, afin d'en extraire des informations concernant les systèmes étudiés. L'approche choisie est donc minimaliste au niveau des équations mathématiques, que le lecteur intéressé pourra aisément trouver dans des ouvrages de références exhaustifs^{[9]–[11]}. On s'attachera plutôt dans ce résumé à la compréhension des différentes approches ainsi qu'à leurs approximations. Leurs avantages, leurs limitations et leurs champs respectifs d'application seront discutés.

2.1 Théorie quantique

C'est l'avènement de la mécanique quantique dans les années 1920 qui a permis la création de la chimie théorique, permettant ainsi d'établir les équations et le formalisme qui seront utilisés par la suite. Ce n'est cependant qu'avec le développement de l'informatique moderne que les applications de la chimie numérique ont fait l'objet d'un intérêt croissant.

L'équation de Schrödinger^[12] indépendante du temps et non relativiste, décrivant l'état d'un système à M atomes de coordonnées X_i et à N électrons de coordonnées x_j est :

$$\mathcal{H} \Psi(X_1, \dots, X_i, \dots, X_M, x_1, \dots, x_j, \dots, x_N) = E \Psi(X_1, \dots, X_i, \dots, X_M, x_1, \dots, x_j, \dots, x_N)$$

L'opérateur Hamiltonien moléculaire est décomposé sous la forme de cinq opérateurs :

$$\mathcal{H} = \hat{T}_n + \hat{T}_e + \hat{U}_{en} + \hat{U}_{ee} + \hat{U}_{nn}$$

Celui-ci peut être décomposé en deux familles : \hat{T}_n et \hat{T}_e sont des termes d'énergie cinétique des noyaux et des électrons respectivement, et \hat{U}_{en} , \hat{U}_{ee} et \hat{U}_{nn} sont des termes d'énergie potentielle décrivant respectivement l'attraction coulombienne entre électrons et noyaux, la répulsion coulombienne entre électrons et la répulsion coulombienne entre noyaux.

L'objectif des méthodes de chimie numérique est de trouver une solution la plus proche possible de la solution exacte à cette équation.

2.2 Méthodes *ab initio*

Les méthodes *ab initio* sont définies par le fait qu'elles ne font appel à aucun paramètre empirique ou semi-empirique dans leurs équations. Cela ne signifie cependant pas que le calcul donne le résultat exact, certaines approximations devant être réalisées afin de mener à bien le calcul.

2.2.1 Méthode Hartree-Fock

Les méthodes Hartree-Fock^{[13], [14]} sont fondées sur la construction de la fonction d'onde Ψ . Elles utilisent le principe variationnel, qui stipule que l'énergie de l'état fondamental d'un système quantique est une borne inférieure à la valeur de l'énergie calculée^[15]. Ceci se traduit par le fait que plus l'énergie associée à une fonction d'onde est basse, plus cette dernière est proche de la fonction d'onde réelle. La recherche numérique a donc pour but de trouver le minimum d'énergie.

Pour déterminer la solution à l'équation de Schrödinger, la méthode Hartree-Fock utilise plusieurs hypothèses. Nous allons passer en revue ces approximations.

La première approximation réalisée est celle de Born-Oppenheimer^[16], qui consiste à considérer que les noyaux, d'une masse bien supérieure à celle des électrons (facteur 1800 environ), sont fixes par rapport à ces derniers. Il en découle que l'énergie cinétique des noyaux est négligée, et que le terme d'interaction entre les noyaux devient une constante pour une géométrie donnée. Ainsi l'Hamiltonien électronique est construit :

$$\mathcal{H}_{el} = \hat{T}_e + \hat{U}_{en} + \hat{U}_{ee} + \hat{U}_{nn}$$

La deuxième approximation concerne la description des orbitales. Deux types de descriptions sont principalement utilisés, selon le type de système à étudier :

- une approche localisée : la LCAO (Linear Combination of Atomic Orbitals), qui stipule que chaque orbitale moléculaire peut s'écrire sous la forme d'une combinaison linéaire d'orbitales atomiques^[17]. Cette approximation sera utile dans le cas de système moléculaire, elle est ponctuelle (0 dimension).
- une approche délocalisée : la décomposition en ondes planes périodiques, qui est utile pour la description de systèmes étendus ayant une périodicité selon 1 dimension (polymère linéaire), 2 dimensions (surface) ou 3 dimensions (solide périodique).

Il découle du principe d'exclusion de Pauli^[18], qui stipule que deux électrons ne peuvent pas avoir exactement les mêmes nombres quantiques, que la fonction d'onde Ψ doit être antisymétrique (changement de signe si permutation de deux électrons et annulation si deux électrons ont les mêmes nombres quantiques). La troisième approximation consiste donc à définir Ψ par un déterminant de Slater^[19], ou par une combinaison de ces déterminants dans le cas des méthodes post-Hartree-Fock. Ces déterminants sont des fonctions antisymétriques composées de fonctions mono-électroniques appelées spin-orbitales, produits d'une orbitale et d'une fonction de spin.

La dernière approximation, une des plus fortes, consiste à simplifier le terme de répulsion électrostatique entre les électrons, en faisant l'hypothèse que chaque électron se déplace dans un potentiel moyen causé par l'ensemble des autres électrons. Cette approximation est nommée principe du champ moyen. Elle ramène le problème multiélectronique à un problème monoélectronique plus simple à résoudre. Cette dernière hypothèse ne tient pas compte de la corrélation entre électrons de spins opposés, ce qui implique une surestimation systématique de l'énergie de la fonctionnelle.

2.2.2 Méthodes post-Hartree-Fock

Pour pallier les carences de la méthode Hartree-Fock, et surtout celle concernant le traitement de la corrélation, des méthodes ont été développées permettant de traiter ces effets de corrélation : les **méthodes perturbatives** et les **méthodes multi-configurationnelles**.

Parmi ces méthodes, la méthode Post-HF la plus économique est la théorie perturbative de Møller-Plesset^[20] au second ordre (MP2). Cette méthode peut-être également utilisée à des ordres supérieurs (MP3, MP4, etc.) qui requièrent davantage de ressources informatiques. Il n'est, par ailleurs, pas possible d'affirmer que les résultats soient améliorés avec l'augmentation de l'ordre de la perturbation.

Pour les méthodes multi-configurationnelles, nous pouvons mentionner la méthode d'Interaction de Configurations ou CI de l'anglais Configuration Interaction en anglais et MCSCF de l'anglais Multi-Configuration Self-Consistent Field.

2.3 Théorie fonctionnelle de la densité

2.3.1 Principes

La théorie fonctionnelle de la densité (couramment abrégée par son acronyme anglais DFT) diffère des méthodes Hartree-Fock, en considérant non plus l'énergie d'un système comme une fonctionnelle de sa fonction d'onde Ψ , mais comme une fonctionnelle de sa densité électronique $\rho = |\Psi|^2$. C'est donc une approche localisée. Alors que la fonction d'onde multiélectronique dépend de $3N$ variables, la densité est seulement fonction des trois variables d'espace ; il s'agit donc d'une quantité plus facile à traiter tant mathématiquement que conceptuellement.

La densité électronique est une observable (c'est-à-dire une grandeur mesurable, contrairement à la position de l'électron), dont l'intégrale sur tout l'espace est égale au nombre d'électrons N . Ainsi, la valeur de ρ pour un volume de l'espace donné représente la probabilité de présence d'un électron dans ce volume. Cependant, il faut démontrer que la densité électronique est suffisante pour décrire le système. C'est ce que montrent les théorèmes de Hohenberg-Kohn^[21] (HK). Le premier théorème montre qu'à une densité électronique donnée correspond un seul potentiel extérieur v_{ext} . Or la connaissance de ce potentiel extérieur permet de connaître l'Hamiltonien électronique et donc de remonter à la fonction d'onde et aux différents paramètres du système comme l'énergie.

$$E[\rho] = F_{HK}[\rho] + \int \rho(r)v_{ext}(r)dr$$

avec $\hat{F}_{HK} = \hat{T}_e + \hat{U}_{ee}$ fonctionnelle de Hohenberg et Kohn

On se retrouve alors avec une partie connue et la fonctionnelle de Hohenberg-Kohn, dont l'expression des deux termes n'est pas connue.

Le deuxième théorème HK correspond au principe variationnel transcrit à la densité électronique^{[22], [23]}. Ce théorème stipule que l'énergie $E[\rho]$ calculée pour un système est minimale si et seulement si la densité électronique est celle de l'état fondamental. Le minimum d'énergie du système est donc recherché par le calcul.

Cependant les théorèmes HK démontrent juste que cette approche est fondée, mais ne donnent pas de méthodologie pour résoudre les équations. Afin de résoudre ce problème, Kohn et Sham^[24] ont proposé la décomposition des termes inconnus de \hat{F}_{HK} en deux parties. La première correspond au comportement des électrons dans un système sans interactions. Il est possible d'obtenir une expression analytique exacte de ces termes. La seconde partie correspond donc aux phénomènes non pris en compte, c'est-à-dire les termes d'échange-corrélation, dont l'expression est inconnue. Les équations résultantes, dites de Kohn-Sham, sont intéressantes car elles permettent de réduire la partie inconnue à la connaissance de l'énergie d'échange et de corrélation^{[25]–[27]} notée E_{xc} . Comme pour Hartree-Fock, on est donc ramené à un problème mono-électronique.

2.3.2 Fonctionnelles d'échange-corrélation

Tout le raisonnement précédent repose sur un formalisme exact. Cependant le terme d'échange-corrélation est inconnu, et de nombreuses fonctionnelles permettant de tenir compte de ce phénomène ont été proposées. C'est principalement au choix de cette fonctionnelle que se heurte l'utilisateur de la DFT, il faut en effet déterminer qu'elle est la plus pertinente à appliquer au système et à la grandeur à évaluer. Trois types d'approximations existent : l'approximation de la densité locale ou LDA, dans laquelle seule ρ est pris en compte, l'approximation non-locale du gradient généralisé ou GGA dans laquelle $\nabla\rho$ est aussi considéré, et les méthodes hybrides incluant une part d'échange exact Hartree-Fock.

Dans l'approximation LDA, dans laquelle on considère un gaz uniforme d'électrons, la densité électronique est supposée localement uniforme. Ceci permet d'exprimer l'énergie due à l'échange-corrélation par la somme deux termes distincts, l'un dû à l'échange et l'autre à la corrélation. Le terme d'échange est connu exactement^[28], contrairement à celui de corrélation. Pour ce dernier, l'approximation la plus courante est celle établie par Vosko, Wilk et Nussair (VWN)^[29] à partir de calculs Monte-Carlo^[30]. Cette approche a connu un grand succès en physique du solide, mais elle a montré ses limites dans le cas de molécules.

Pour pallier les défauts des méthodes de type LDA, l'approximation non-locale du gradient généralisé ou GGA considère des fonctions d'échange-corrélation dépendant non seulement de la densité en chaque point, mais aussi de son gradient, qui est un paramètre non local. Parmi les fonctionnelles les plus connues, on peut citer les fonctions de Becke (B86^[31] et B88^[32]), basées sur des paramètres empiriques et celle de Perdew (PW86^[33]), sans paramètres empiriques.

Enfin, les méthodes LDA présentant un certain intérêt et la méthode HF traitant correctement l'énergie d'échange, l'idée est venue de la création des méthodes hybrides basées sur une combinaison empirique de ces énergies avec l'énergie GGA. Une fonctionnelle hybride prend donc la forme d'une combinaison linéaire d'échange exact Hartree-Fock et de différentes fonctionnelles d'échange-corrélation. La plus répandue est la méthode de « Becke à trois paramètres » (B3)^[34] utilisant la fonctionnelle de Lee-Yang-Parr (LYP)^[35] pour la partie GGA, couramment abrégée B3LYP. Les paramètres ont été ajustés de façon semi-empirique pour reproduire les valeurs des énergies d'atomisation. L'utilisation de ce type de potentiel a cependant un coût calculatoire important, étant donné que le terme HF oblige la considération de Ψ et non plus de ρ .

$$E_{xc} = a_0 E_x^{LDA} + (1 - a_0) E_x^{HF} + a_1 (E_x^{GGA} - E_x^{LDA}) + a_2 (E_c^{LYP} + E_c^{LDA})$$

avec $a_0 = 0,80$; $a_1 = 0,72$; $a_2 = 0,81$

2.3.3 TD-DFT

La DFT est limitée à l'étude des processus indépendants du temps et permet seulement le calcul des propriétés de l'état fondamental. Elle peut toutefois être généralisée pour l'étude des processus dépendants du temps, c'est la théorie de la fonctionnelle de la densité dépendante du temps (TD-DFT en anglais).

La TD-DFT repose sur le théorème de Runge-Gross^[36], l'analogue du théorème Hohenberg-Kohn pour les systèmes dépendants du temps. Celui-ci montre que pour un potentiel externe donné dépendant du temps, il correspond une seule et unique densité électronique dépendante du temps. Le problème peut alors comme pour la DFT être réduit à trois variables, la densité donnant accès à tous les paramètres du système. Cependant, contrairement à la DFT, aucun principe de minimisation générale n'existe dans la mécanique quantique dépendante du temps.

La TD-DFT donne accès aux propriétés des états excités et aux polarisabilités, par l'intermédiaire de la théorie de la réponse linéaire. Les calculs sont basés sur le fait que la réponse linéaire, c'est-à-dire la façon dont la densité évolue avec le potentiel externe, possède des pôles aux énergies d'excitations du système. L'application la plus courante de la TD-DFT est le calcul des énergies des états excités de molécules et parfois de solides.

Il est à noter qu'en TD-DFT, le calcul des états excités repose sur la détermination au préalable de l'état fondamental, une bonne description de ce dernier est donc nécessaire. La TD-DFT dans le cadre de la théorie de la réponse linéaire donne des résultats précis pour les états excités de valence. Le plus souvent, la précision égale celle des méthodes *ab initio* hautement corrélées comme CASPT2 ou EOM-CCSD, pour un coût nettement moindre.

Cependant, les fonctionnelles standards peuvent poser problèmes à longue distance. En effet, le comportement des fonctionnelles standards décroît beaucoup plus vite que $1/r$ où r est la distance noyau-électron. L'utilisation de fonctionnelles avec un comportement asymptotique corrigée, comme SAOP^[37] choisie pour cette étude, apportent une amélioration significative.

2.4 Solvation

La chimie numérique permet de prendre en compte les effets de solvation, ce qui est utile dans le cadre de notre étude, étant donné que la plupart des caractérisations sont réalisées en solution. Plusieurs modèles existent pour décrire l'effet du solvant. Il est possible de considérer chaque molécule de solvant séparément, ce qui apporte une grande précision, au prix d'un coût de calcul élevé.

Une alternative très utilisée est celle des modèles de continuum polarisable (PCM). L'approche PCM traite donc le solvant comme un continuum diélectrique de permittivité ϵ , comme représenté Figure 81. Ceci rend les calculs accessibles, mais peut montrer des limitations, notamment pour les interactions à courtes distances.

Le modèle COSMO (pour CONductor-like Screening Model)^{[33], [38]}, utilisé dans cette étude, fait partie de cette dernière famille de modèles. Le continuum diélectrique est appliqué au-delà de la cavité moléculaire, définie en général par des sphères centrées sur chaque atome, de rayons légèrement supérieurs aux rayons de Van der Waals correspondant. Contrairement à d'autres modèles, COSMO présente l'avantage d'être adapté à des structures moléculaires larges et de formes irrégulières. Il faut cependant noter que ce modèle est plus précis pour des solvants de permittivité élevée, étant donnée qu'à une permittivité infinie correspond le comportement d'un conducteur idéal. En plus de son efficacité en termes de coûts de calcul, un autre avantage de COSMO par rapport à d'autres PCM est que ce modèle diminue grandement le nombre d'artefacts dus à la présence du nuage électronique en dehors de la cavité définie.

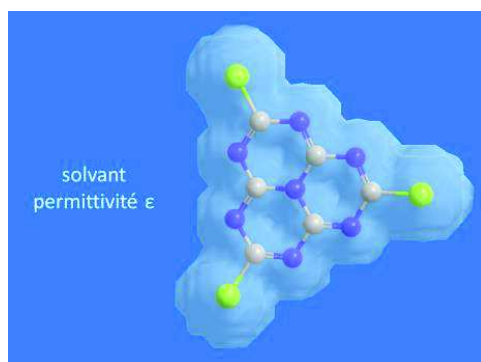


Figure 81 : principe du modèle de continuum polarisable

2.5 Logiciels

De nombreux logiciels ont été développés dans le but de réaliser les calculs de chimie numérique. Pour cette étude, j'ai réalisé des calculs préliminaires avec ORCA, logiciel développé par Franck Neese et son équipe à l'université de Bonn en Allemagne^[39]. Cela a notamment permis l'obtention des géométries optimisées des oligomères (**1a**, **2a**, **2b** et **3**). ORCA présente l'intérêt d'être gratuit pour un usage académique, et permet la réalisation de calculs Hartree-Fock, post-HF et DFT entre autres. Les orbitales sont de types gaussiennes, qui n'ont pas de réalité physique (elles sont non hydrogénoïdes) mais qui rendent le calcul des intégrales aisé.

L'essentiel des calculs présentés dans cette étude ont été réalisés par Jean-Marie Mouesca avec le logiciel ADF, qui a été développé par Baerends et ses collaborateurs^[40]. Ce logiciel, payant, permet d'utiliser de nombreuses méthodes, et donne accès à une large gamme de potentiels d'échange-corrélation, dont SAOP qui est unique à ADF. Il utilise contrairement à ORCA des orbitales de type Slater, ce qui est moins courant. Ces orbitales sont proches des orbitales de type hydrogénoïde, mais le calcul des intégrales est plus difficile car ces fonctions sont continues non dérivables à l'origine. La gamme de fonctionnalités est assez large ; en spectroscopie par exemple, le logiciel permet par exemple le calcul des résultats de RMN, UV/Vis, IR, Raman, rayons X, RPE, dichroïsme circulaire et Mössbauer.

3 Structure moléculaire

La nomenclature utilisée dans la suite ce chapitre est identique à celle du chapitre précédent (Schéma 52).

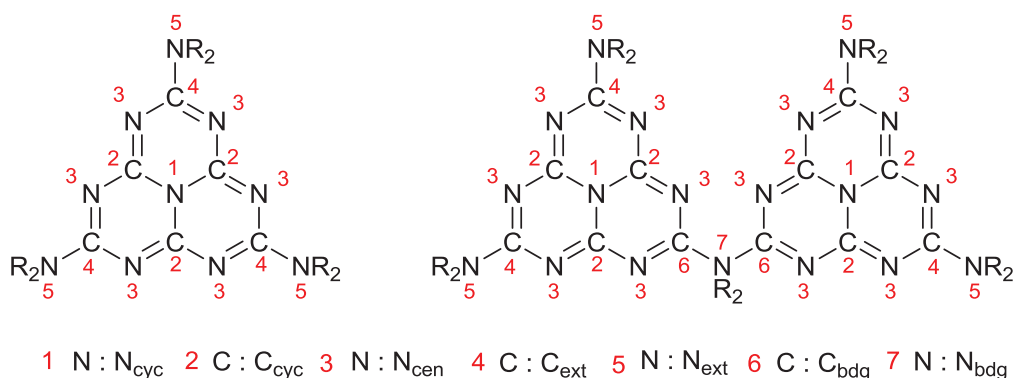


Schéma 52 : terminologie utilisée pour désigner les atomes des molécules étudiées

Les structures des oligomères **1a**, **2a**, **2b** et **3** ont été optimisées par DFT, et sont représentées Figure 82. Elles seront utilisées par la suite comme bases pour les calculs de leurs propriétés. Bien que les conditions de calcul (modélisation dans le vide d'une molécule isolée) diffèrent de celles rencontrées dans les cristaux (interactions intermoléculaires et solvant dans la maille), les structures obtenues permettent toutefois d'obtenir des informations concernant l'origine des géométries observées expérimentalement (concernant les angles de torsion entre les unités heptazines de l'oligomère **2a** par exemple). Une symétrie de groupe D₃ (un axe C₃ et trois axes C₂) est imposée à la molécule **1a**, afin de faciliter la convergence et de diminuer le temps des calculs (divisé par 3). Cette géométrie est la plus stable dans le vide ce qui ne correspond pas à la structure cristalline expérimentale (du fait des contraintes d'empilement compact du cristal). Pour les oligomères **2a** et **3**, aucune symétrie particulière n'est à noter.

Il apparait clairement sur la Figure 82 que pour l'ensemble des oligomères, la modélisation DFT rend bien compte de la planéité des cycles heptazine, de celle des liaisons autour des azotes périphériques ainsi que de la coplanéité entre ces deux plans. Les distances calculées à l'intérieur du cœur heptazine ou entre le cœur et les groupes externes sont proches de celles mesurées sur la structure cristalline. Les comparaisons sont présentées dans le Tableau 31.

	N _{cen} -C _{cyc} (1a)	C _{cyc} -N _{cyc} (1a)	N _{cyc} -C _{ext} (1a)	C _{ext} -N _{ext} (1a)	C _{ext} -N _{bdg} (2a)
calculée (Å)	1,41	1,33	1,35	1,36	1,40
mesurée (Å)	1,40	1,32	1,37	1,35	1,39

Tableau 31 : longueur des liaisons calculée par DFT et mesurée sur la structure cristalline

Les structures optimisées de **2a** et **3** montrent la présence d'un angle non nul entre les unités heptazine, dont l'origine est liée à une répulsion entre les doublets non liants des azotes des heptazines les plus proches du pont. Cette répulsion est en compétition avec l'optimisation de la délocalisation de type π via l'azote pontant, qui favorise plutôt une coplanéité des unités heptazine. Ces phénomènes antagonistes conduisent à un angle de 42,2° entre les heptazines pour **2a** et de 43,3° et 45,6° pour **3**. La différence avec l'angle mesuré pour **2a** par diffraction (66,7°) est bien entendu liée aux conditions différentes, mais surtout comme on le verra en partie 4, aux faibles variations énergétiques liées à la rotation autour de la liaison entre les heptazines.

L'angle entre les plans des heptazines est fortement diminué pour le dimère **2b**, il n'est plus que de 4,9°. La présence du groupe n-butyle sur l'azote pontant a donc une grande influence sur l'angle entre les heptazines. Cependant le passage à des cycles quasi-coplanaires s'accompagne d'une augmentation de l'angle $C_{ext}-N_{bdg}-C_{ext}$, de 112,6° dans **2a** à 133,9° dans **2b**.

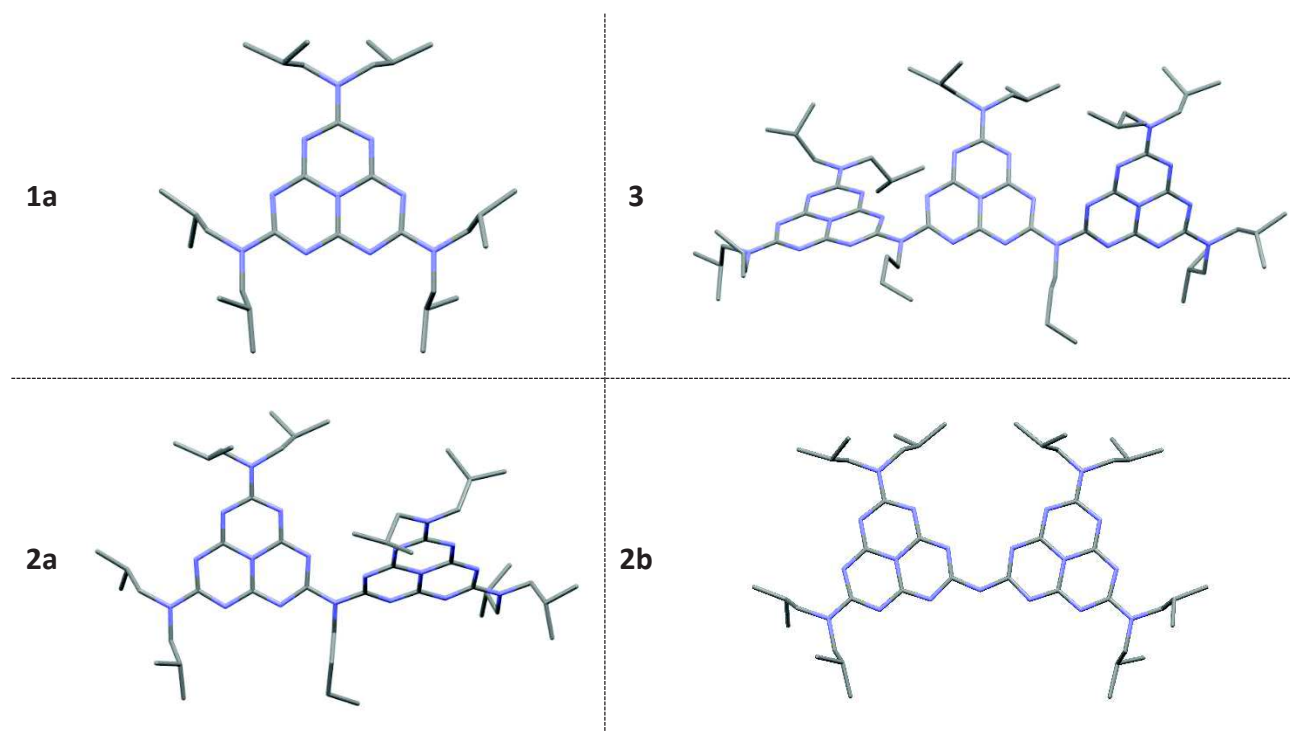


Figure 82 : structures des états neutres optimisés par DFT pour **1a**, **2a**, **2b** et **3** (atomes d'hydrogène masqués pour une meilleure lisibilité)

4 Énergies de rotation

Afin d'essayer de rationaliser les comportements observés en RMN à température variable, les énergies mises en jeu dans la rotation relative entre les substituants et les cœurs heptazine, et entre les cœurs heptazines, sont estimées. Pour cela, des optimisations de géométrie en forçant la valeur des angles dièdres d'intérêt sont réalisées, et l'intérêt est porté sur la différence d'énergie par rapport à l'état optimisé sans contraintes.

Pour évaluer l'énergie de rotation des groupements diisobutylamine, les calculs sont réalisés sur la molécule **1a**, que l'on compare aussi avec ceux du melem. Il est à noter que les calculs sont effectués en réalisant la rotation concertée des trois groupes, en conservant la symétrie D_3 , et que les énergies finales correspondent donc à la différence d'énergie avec l'état le plus stable, divisée par trois. La Figure 83 récapitule les résultats obtenus. Comme attendu, la barrière d'énergie se situe pour les deux molécules à un angle de 90°, et a une valeur de 107,1 kJ.mol⁻¹ pour **1a** et de 106,2 kJ.mol⁻¹ pour le melem. Ces valeurs sont proches de celle mesurée expérimentalement en RMN à température variable pour **2a** (84 kJ.mol⁻¹ en moyenne), ce qui conforte l'attribution du dédoublement des signaux RMN correspondants aux diisobutylamines périphériques à la rotation gênée de ces groupements.

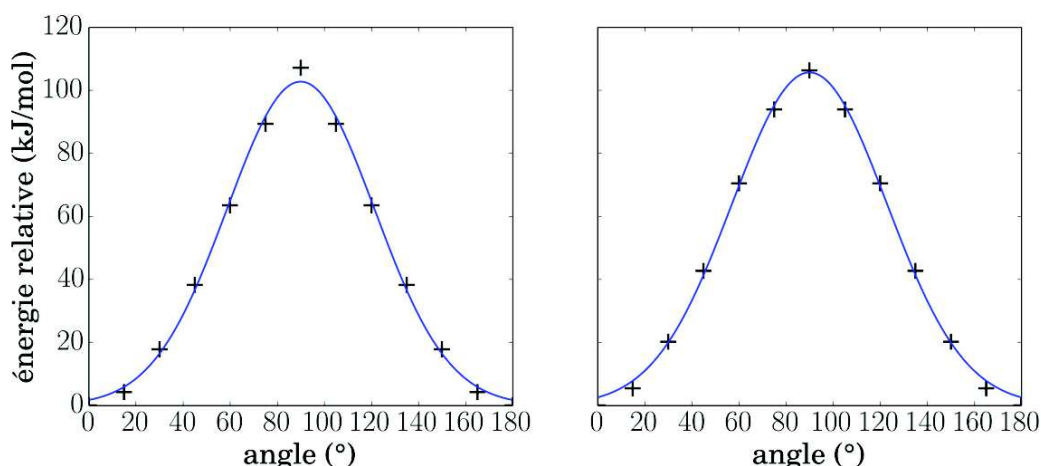


Figure 83: énergies relatives de **1a** (gauche) et du melem (droite) en fonction de l'angle de rotation entre le plan de l'heptazine et les groupes externes NR₂ (croix), et fits gaussiens (lignes pleines)

Il est alors possible de déterminer les densités d'occupation de chaque angle. Pour cela, la variation de l'énergie avec l'angle est modélisée par une gaussienne, ce qui permet d'obtenir une distribution continue d'énergie $E(x)$, avec x l'angle considéré. La densité d'occupation pour un angle a est alors obtenue en utilisant une loi de Boltzmann :

$$d(a) = \frac{e^{-\frac{E(a)}{RT}}}{\int_0^{180} e^{-\frac{E(x)}{RT}} dx}$$

La distribution de Boltzmann des angles dièdres entre les diisobutylamines périphériques et les cœurs heptazine est représentée Figure 84, pour différentes températures auxquelles les spectres RMN ont été réalisés. La probabilité qu'un groupement ait un angle supérieur à 30° est quasi-nulle, ce qui montre qu'aux températures d'étude, les groupes externes du monomère **1a** oscillent dans une gamme restreinte, et que les angles les plus élevés ne sont pas accessibles énergétiquement.

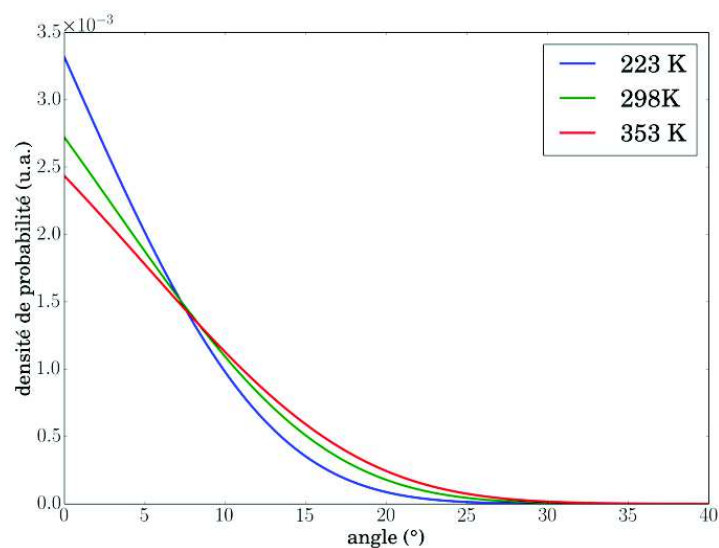


Figure 84 : distribution de Boltzmann pour l'angle dièdre des groupements diisobutylamine avec l'heptazine pour **1a**

L'évaluation de l'énergie de rotation autour de la liaison entre unités heptazine est effectuée sur un modèle de **2a**, pour lequel l'angle dièdre entre les cœurs varie, et en effectuant l'optimisation en géométrie en gardant cet angle forcé. Le Tableau 32 présente les résultats obtenus. Les énergies d'activation des rotations obtenues sont beaucoup plus faibles que celles des groupements isobutyle. Ceci explique qu'aucun dédoublement supplémentaire ne soit observé en RMN pour **2a** et **3**, et que ceux observés ne soient liés qu'à la rotation des diisobutylamines.

Énergie relative (kJ/mol)	
Angle de rotation	Dimère 2a
0°	5,4
42,2°	0,0
90°	12,6

Tableau 32 : énergies relatives (kJ/mol/groupe) du dimère 2a en fonction de l'angle entre les deux plans des unités heptazine (potentiel échange-corrélation GGA)

5 Infrarouge

La Figure 85 présente les spectres infrarouges calculés pour les oligomères **1a**, **2a** et **3**. Les détails des calculs sont explicités en partie Matériels et Méthodes. Bien que les caractéristiques générales des spectres expérimentaux soient bien reproduites, ces calculs DFT ne se sont pas révélés être très informatifs, probablement parce qu'ils ont été réalisés pour des géométries optimisées figées. Ainsi, aucune vibration correspondant à l'azote pontant n'a pu être isolée, ce qui ne permet donc pas de confirmer la nature du pic expérimental observé à 1220 cm^{-1} , attribué à la vibration de la liaison entre les heptazines pour **2a** et **3**.

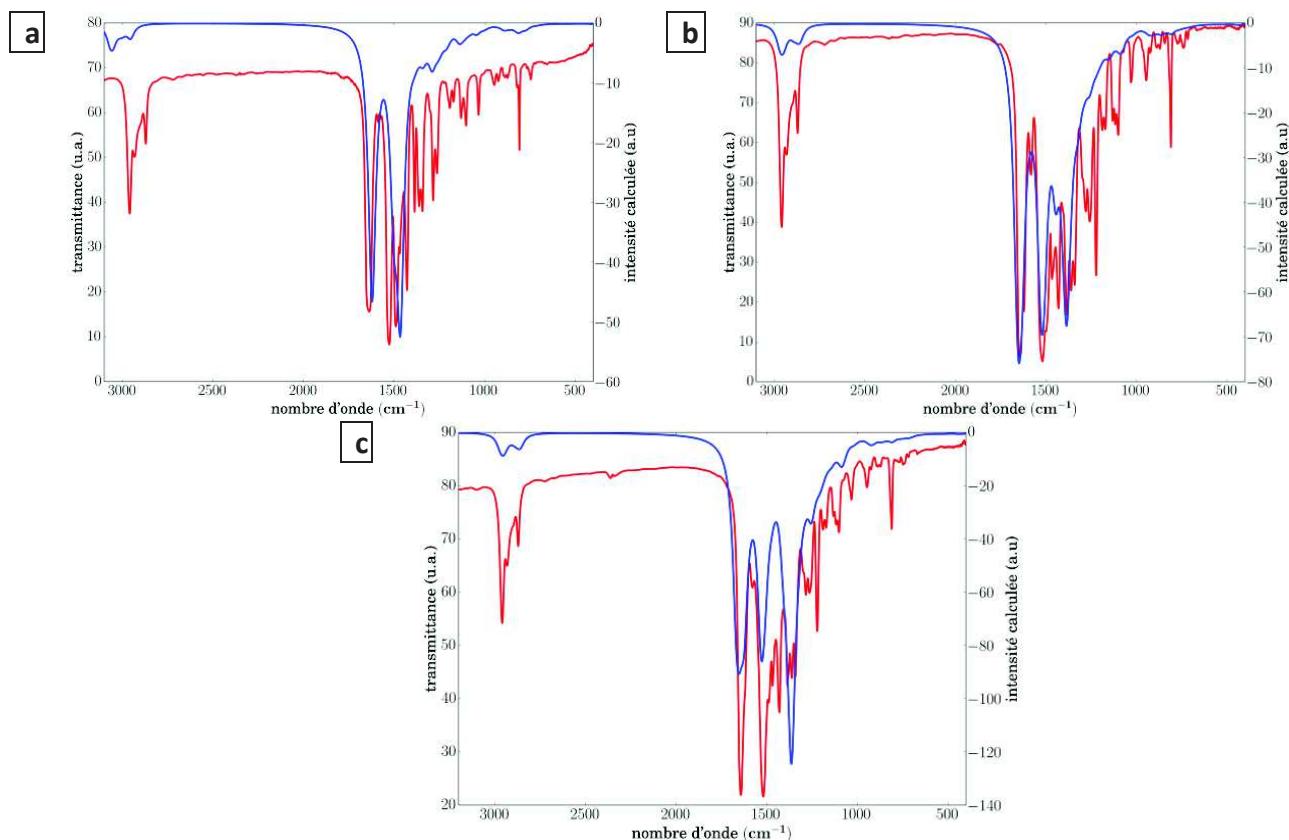


Figure 85: spectres IR simulés pour (a) 1a, (b) 2a et (c) 3, par une enveloppe lorentzienne de largeur à mi-hauteur 50 cm^{-1} (en bleu) comparé aux spectres expérimentaux (en rouge)

6 UV visible

Afin d'identifier l'origine des transitions observées en spectroscopie UV-visible, des calculs TD-DFT ont été menés, à la fois sur les formes optimisées des molécules étudiées, mais aussi sur l'effet de différents paramètres comme les angles dièdres entre les groupements, ou bien la nature des substituants portés par les cycles heptazine. Les monomères, dimères et trimères seront traités dans cet ordre. La nomenclature utilisée sera celle présentée Schéma 52, situé en début de ce chapitre.

6.1 Commentaire général

Les structures électroniques calculées donnent pour tous les systèmes un gap HOMO-LUMO important dans leurs états rédox neutres et optimisés (3,56 eV pour **1a**, 2,97 eV pour **2a** et 2,90 eV pour **3**), ainsi qu'une quasi-dégénérescence des orbitales occupées. Par conséquent, l'ordre relatif des orbitales occupées proches de l'HOMO (cette dernière incluse) est très sensible au choix du potentiel d'échange-corrélation, ce qui conduit parfois à des permutations d'orbitales à l'état neutre (pour lequel les spectres d'absorption ont été calculés) mais aussi à des problèmes de convergence électronique pour les états oxydés (résolus pour le monomère grâce à sa symétrie D_3 , voir la section matériel et méthodes). Dans cette partie consacrée à l'étude des spectres UV-visible, les orbitales auxquelles on fait référence sont calculées avec le potentiel d'échange-corrélation SAOP.

6.2 Modèles de monomères

Des calculs TD-DFT ont été réalisés sur plusieurs modèles de monomères, tous en symétrie C_3 :

- Un modèle de **1a**, avec trois angles dièdres $C_{ext}-N_{ext}$ plans (c'est-à-dire que le cœur heptazine et les groupes périphériques sont coplanaires), qui correspond au minimum d'énergie
- Des modèles de **1a** pour lesquels ces trois angles dièdres ont été tournés de 15°, 30°, 45°, 60°, 75° et 90°, afin de déterminer l'influence de l'orientation des groupes périphériques.
- Des modèles de melem (heptazine avec trois groupes amino) pour lesquels les trois groupes NH_2 ont aussi été tournés de 15°, 30°, 45°, 60°, 75° et 90°, afin d'étudier la différence entre une heptazine substituée par des groupes isobutyle ou des groupes amino.

6.2.1 Modèles de 1a

Modèle optimisée de 1a

La Figure 86 présente la comparaison entre les spectres expérimentaux et calculés de **1a**. Les principales caractéristiques du spectre UV-visible expérimental de **1a** sont correctement reproduites par les calculs, à savoir les deux pics à 247 nm et 273 nm, calculés respectivement à 256 nm et 261/278/292 nm (moyenne : 277 nm), et la queue d'absorption mesurée à 315 nm et calculée à 322 nm.

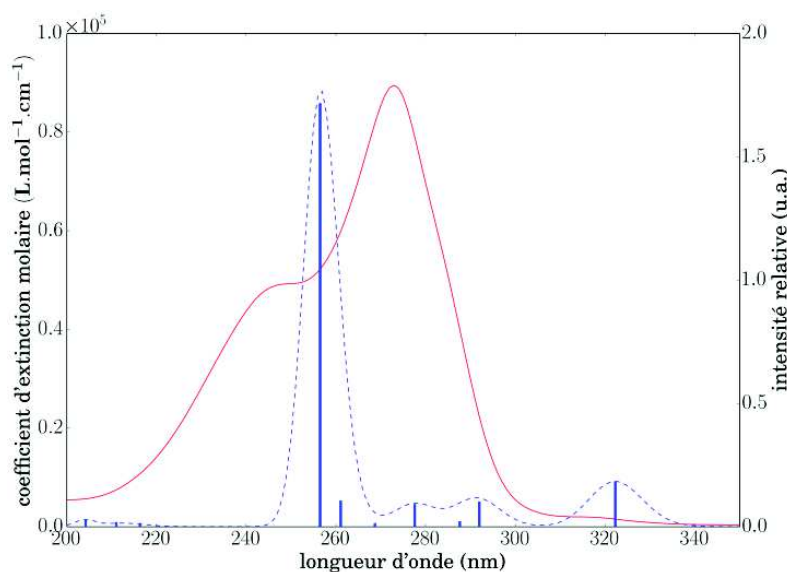


Figure 86 : spectre UV-vis simulé pour le modèle de **1a** (pointillés bleus: enveloppe simulée; traits bleus : transitions) comparé au spectre expérimental (rouge)

Le Tableau 33 montre que trois orbitales moléculaires (# 149, 151 et 152) contiennent une contribution majoritaire des N_{ext} . Ces orbitales dépendent fortement de l'orientation relative des groupes externes par rapport au cœur heptazine plan, avec une conséquence sur la nature des six premières transitions rapportées dans le Tableau 34 (# 6, 7, 18, 19, 26, 27). C'est en particulier important pour la transition la plus basse en énergie, à 322 nm, qui possède un caractère $N_{\text{ext}} \rightarrow C_{\text{ext}}$ impliquant la liaison directe entre le cœur plan (via C_{ext}) et le groupe périphérique (via N_{ext}).

Les transitions à 278 nm et 292 nm impliquent des mélanges d'orbitales moléculaires donnant lieu à des caractères similaires. Dans ce cas, il est possible de considérer que, selon la largeur intrinsèque de pic, il y a présence d'un pic composite (278-292 nm) dont les intensités ($f = 0,091$ & $0,100$) se combinent.

Malgré tout, la différence entre les intensités expérimentales et calculées par TD-DFT est notable. Pour évaluer l'impact du choix du potentiel sur ce paramètre, des calculs supplémentaires sur le modèle de **1a** sont réalisés avec les potentiels d'échange-corrélation B3LYP et GGA (Figure 87). Aucune amélioration de la qualité du spectre calculé par rapport à l'expérimental est à noter. Par conséquent, l'approche avec SAOP dont les résultats sont suffisants pour interpréter les données expérimentales sur les oligomères (**1a**, **2a**, **2b** et **3**) est gardée.

# orbitale (occupation)	N_{cen}	N_{cyc}	C_{cyc}	N_{ext}	C_{ext}	Caractère principal
146 (2)	7,2%	75,3%				N_{cyc}
147 (2)	7,2%	77,4%				N_{cyc}
148 (2)		70,2%				N_{cyc}
149 (2)	9,8%	23,7%		30,9%		$N_{\text{ext}}/N_{\text{cyc}}$
150 (2)		95,9%				N_{cyc}
151 (2)		22,7%		44,0%		$N_{\text{ext}}/N_{\text{cyc}}$
152 (2)		25,8%		44,0%		$N_{\text{ext}}/N_{\text{cyc}}$
153 (0)	13,2%		24,6%	16,6%	42,3%	C_{cyc}
154 (0)		40,2%	40,9%	5,0%	14,4%	$(C/N)_{\text{cyc}}$
155 (0)		35,5%	40,9%	6,0%	17,3%	$(C/N)_{\text{cyc}}$

Tableau 33 : résultats pour le modèle de **1a** ; composition (>5%) des principales orbitales moléculaires impliquées dans les transitions TD-DFT.

#	E _{excitation} (nm)	f(u.a.)	Orbitales	Caractère principal
6	322	0,0915	152→153(79%)	N _{ext} →C _{ext}
7	322	0,0915	151→153(79%)	N _{ext} →C _{ext}
18	292	0,0502	151→155(31%),152→154(31%)	N _{ext} →(C/N) _{cyc}
19	292	0,0502	152→155(31%),151→154(31%)	N _{ext} →(C/N) _{cyc}
26	278	0,0455	149→154(63%)	N _{ext} /N _{cyc} →(C/N) _{cyc}
27	278	0,0455	149→155(63%)	N _{ext} /N _{cyc} →(C/N) _{cyc}
37	261	0,0525	146→154(33%),147→155(33%),148→154(22%)	N _{cyc} →(C/N) _{cyc}
38	261	0,0525	147→154(33%),146→155(33%),148→155(22%)	N _{cyc} →(C/N) _{cyc}
41	256	0,8583	150→154(42%), etc.	N _{cyc} →(C/N) _{cyc}
42	256	0,8583	150→155(42%), etc.	N _{cyc} →(C/N) _{cyc}

Tableau 34 : résultats pour le modèle de 1a ; numéro de l'excitation (#), longueur d'onde (nm), force de l'oscillateur (u.a.), orbitales moléculaires impliquées et caractères principal de la transition

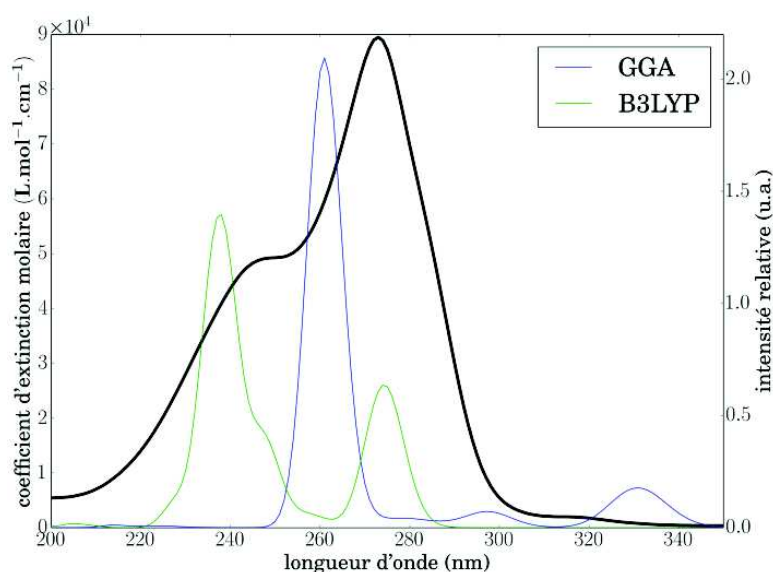


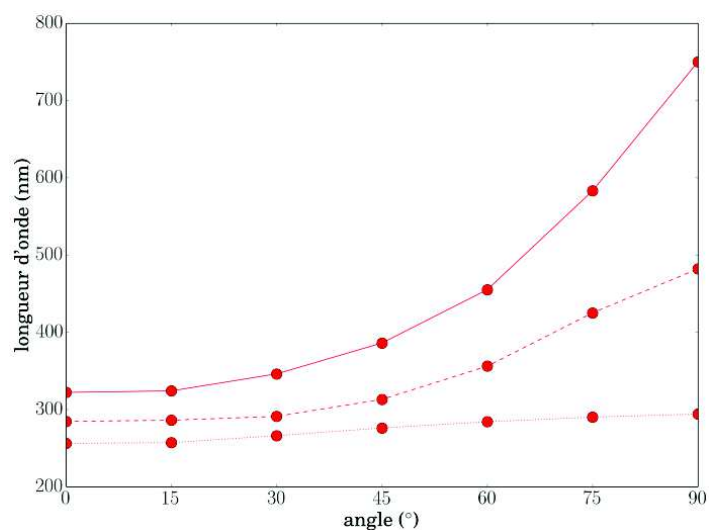
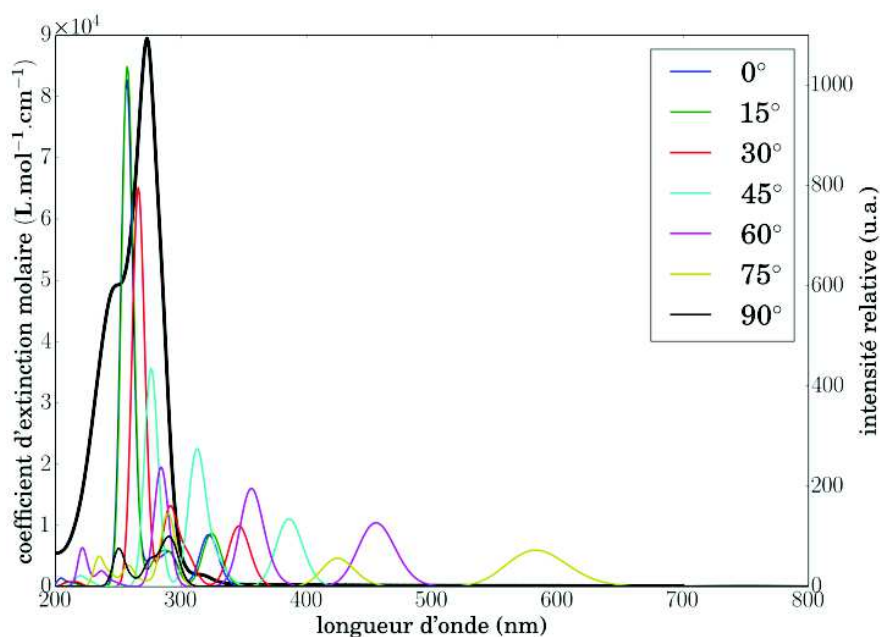
Figure 87 : influence du potentiel DFT sur le spectre d'absorption simulé, comparé au spectre expérimental (en noir)

Rotation des groupes externes de 1a

Pour tenir compte de la sensibilité des six premières transitions de **1a** (cf. Tableau 33) vis-à-vis de l'orientation des groupes externes (via N_{ext}), des calculs ont été réalisés avec des rotations de 15°, 30°, 45°, 60°, 75° et 90° pour ces groupes. Les variations de trois pics spécifiques en fonction de la rotation relative (et concertée, en gardant la symétrie D₃) des groupes externes par rapport au cœur heptazine sont suivies. La rotation relative est mesurée par l'angle dièdre autour des liaisons N_{ext}-C_{ext}. Le Tableau 35 récapitule les résultats. Le premier pic correspond à la transition la plus basse en énergie N_{ext}/N_{cyc}→C_{ext} (ou « ext→ext »), supposée être la plus sensible la rotation ; le deuxième pic à une transition N_{ext}/N_{cyc}→(C/N)_{cyc} (or « ext→cœur »), supposée moins sensible ; le troisième pic à une transition N_{cyc}→(C/N)_{cyc} (ou « cœur→cœur »), supposée être peu sensible. Le degré de sensibilité relatif est conforme à celui attendu, ce qui est visible sur la Figure 88. Cela va de pair avec une diminution progressive du gap HOMO-LUMO (transition #1 en TD-DFT) : 352 nm (0°), 425 nm (45°) et 810 nm (90°). La Figure 89 représente la variation du spectre d'absorption en fonction de l'angle de rotation des groupes externes.

	$N_{\text{ext}}/N_{\text{cyc}} \rightarrow C_{\text{ext}}$ (ext \rightarrow ext)	$N_{\text{ext}} \rightarrow (C/N)_{\text{cyc}}$ (ext \rightarrow cœur)	$N_{\text{cyc}} \rightarrow (C/N)_{\text{cyc}}$ (cœur \rightarrow cœur)	gap HOMO-LUMO
0°	322 nm $f = 0,183$	278/292 nm $f = 0,091/0,100$	256 nm $f = 1,712$	348 nm
15°	325 nm $f = 0,188$	281/291 nm $f = 0,089/0,093$	257 nm $f = 1,834$	351 nm
30°	346 nm $f = 0,214$	291 nm $f = 0,274$	266 nm $f = 1,400$	378 nm
45°	386 nm $f = 0,239$	313 nm $f = 0,482$	276 nm $f = 0,644$	425 nm
60°	455 nm $f = 0,226$	356 nm $f = 0,332$	284 nm $f = 0,402$	502 nm
75°	583 nm $f = 0,118$	425 nm $f = 0,097$	290 nm $f = 0,253$	645 nm
90°	750 nm $f = 0,003$	482 nm $f = 0,001$	294 nm $f = 0,073$	810 nm

Tableau 35 : évolution des longueurs d'onde et des intensités de différentes transitions avec la rotation du modèle de 1a

Figure 88 : Evolution des longueurs d'onde des transitions avec la rotation des groupes $N(iBu)_2$ pour le modèle de 1aFigure 89 : spectres UV-visible simulés pour différents angles de rotation des groupes $N(iBu)_2$ de 1a, comparés au spectre expérimental (ligne noire épaisse)

6.2.2 Modèles du melem

On s'intéresse maintenant au melem, heptazine substitué par trois groupes amino. Il est intéressant de voir si les mêmes longueurs d'onde et les mêmes décalages avec la rotation sont visibles dans ce cas, où s'il y a une influence des groupes diisobutylamine. Les variations de deux pics spécifiques en fonction de la rotation relative (et concertée, en gardant la symétrie D_3) des groupes NH_2 périphériques par rapport au cœur heptazine sont suivies. Cette rotation relative est mesurée par l'angle dièdre autour des liaisons $H-N_{ext}-C_{ext}-C_{cyc}$ (0° , 15° , 30° , 45° , 60° , 75° and 90°). Le Tableau 36 récapitule les résultats. Le premier pic correspond à la transition la plus basse en énergie $N_{cyc} \rightarrow (C_{cyc}/C_{ext})$, le second à une transition $N_{ext} \rightarrow (C_{cyc}/C_{ext})$. Ces deux transitions sont sensibles à la rotation : le premier et le second pics ont des déplacements bathochromes respectifs de 154 nm et 80 nm à 75° par rapport à 0° . Cette évolution est représentée Figure 90.

	$N_{cyc} \rightarrow (C_{cyc}/C_{ext})$	$N_{ext} \rightarrow (C_{cyc}/C_{ext})$	Gap HOMO-LUMO
0°	264 nm $f = 0,145$	212 nm $f = 2,009$	337 nm
15°	266 nm $f = 0,117$	215 nm $f = 1,922$	342 nm
30°	307 nm $f = 0,008$	223 nm $f = 1,653$	357 nm
45°	330 nm $f = 0,017$	238 nm $f = 1,193$	382 nm
60°	363 nm $f = 0,027$	264 nm $f = 0,497$	413 nm
75°	418 nm $f = 0,043$	285/292 nm $f = 0,104/0,145$	444 nm
90°	$f=0$	293 nm $f = 0,169$	492 nm

Tableau 36 : Evolution des longueurs d'onde et des intensités de deux transitions avec la rotation du modèle du melem

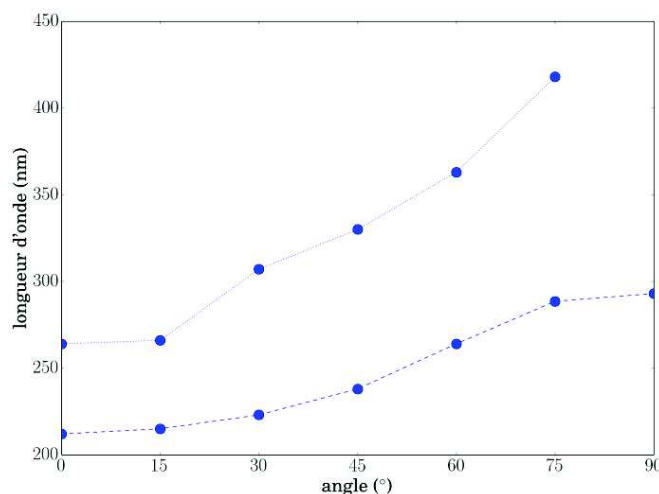


Figure 90 : évolution des longueurs d'onde des transitions avec la rotation des groupes NH_2 pour le modèle de melem

6.2.3 Conclusion sur l'étude des monomère

L'étude des monomères permet donc d'observer deux phénomènes :

- la présence de **chaînes alkyles conduit à un offset bathochrome** par rapport à l'hydrogène.
- la **rotation des groupes périphériques déplace aussi les transitions vers le rouge**, et cet effet est plus important pour les chaînes alkyles.

6.3 Modèles de dimères

Des calculs TD-DFT ont été réalisés sur plusieurs modèles de dimères :

- Un modèle de **2a**, avec quatre angles dièdres $C_{\text{ext}}-N_{\text{ext}}$ plans et un angle dièdre $C_{\text{ext}}-N_{\text{bdg}}$ entre les deux unités heptazine de $42,2^\circ$, qui correspond à un minimum d'énergie.
- Un modèle de **2a** pour lequel les quatre angles dièdres $C_{\text{ext}}-N_{\text{ext}}$ sont pivotés de 30° , afin de déterminer l'influence de l'orientation des groupes périphériques.
- Des modèles de **2a** pour lesquels seul l'angle dièdre $C_{\text{ext}}-N_{\text{bdg}}$ est fixé à 0° et 90° , afin de déterminer l'influence de la libre rotation autour de cet axe.
- Un modèle optimisé de **2b**.
- Des modèles de dimelem pour lesquels les quatre groupes NH_2 ainsi que l'angle dièdre entre les unités heptazine sont pivotés simultanément de 30° , 60° et 90° , afin de voir si les mêmes effets de décalage que sur le melem sont visibles.
- Des modèles de dimelem pour lesquels les quatre groupes NH_2 ont un angle de 0° et l'angle dièdre entre les unités heptazine est tourné seul de 30° , 60° et 90° , pour déterminer si la rotation autour de cet axe à une influence.

6.3.1 Modèles de 2a

Modèle optimisé de 2a

La Figure 91 présente la comparaison entre les spectres expérimentaux et calculés de **2a**. Les principales caractéristiques du spectre UV-visible expérimental du dimère sont correctement reproduites par les calculs. En effet ceux-ci donnent cinq pics apparents à 257 nm, 276 nm, 317 nm, 354 nm et 370 nm, respectivement comparables aux pics expérimentaux à 256 nm, 274 nm, 304 nm and 350 nm et 367 nm. La composition des orbitales ainsi que la nature de ces transitions sont respectivement données Tableau 37 et Tableau 38.

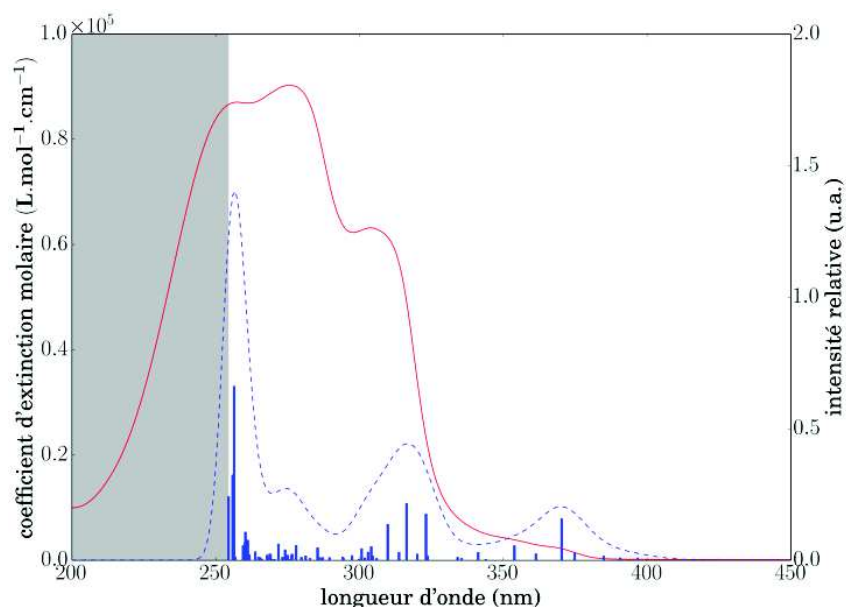


Figure 91 : spectre UV-vis simulé pour le modèle de 2a (pointillés bleus: enveloppe simulée; traits bleus : transitions) comparé au spectre expérimental (rouge). Zone grise : calculs non réalisés

# orbitale	N _{bdg}	N _{cen}	N _{cyc}	C _{cyc}	N _{ext}	C _{ext}	C _{bdg}	Caractère principal
239			75,3%					N _{cyc}
240			73,7%					N _{cyc}
241	5,7%	7,1%	55,7%					N _{cyc}
242	9,3%	6,6%	53,9%					N _{cyc}
243			62,5%					N _{cyc}
244	5,6%		62,6%					N _{cyc}
245			73,2%					N _{cyc}
246		6,8%	18,1%		32,8%			N _{ext}
247	7,8%		27,0%		27,4%			N _{ext} /N _{cyc}
248			97,5%					N _{cyc}
250			38,4%		34,0%			N _{ext} /N _{cyc}
251			68,0%		9,4%			N _{cyc}
252		9,9%	8,7%	20,7%		9,0%	31,0%	C _{bdg} /C _{cyc}
254			23,7%	33,2%	7,2%	19,8%		(C/N) _{cyc} , C _{ext}
255			29,0%	39,2%		14,4%		(C/N) _{cyc}
256			29,6%	38,2%		15,3%		(C/N) _{cyc}
257	7,0%		28,8%	40,1%			14,9%	(C/N) _{cyc}

Tableau 37 : résultats pour le modèle de 2a ; composition (>5%) des principales orbitales moléculaires impliquées dans les transitions TD-DFT

#	E _{excitation} (nm)	f(u.a.)	Orbitales	Caractère principal
11	370	0,1577	247 →252(92%)	N _{ext} /N _{cyc} →C _{bdg} /C _{cyc}
14	354	0,0557	245→252(92%)	N _{cyc} →C _{bdg} /C _{cyc}
34	323	0,1762	239→252(32%), 241 →252(24%), etc.	N _{cyc} →C _{bdg} /C _{cyc}
40	316	0,2157	239→252(60%)	N _{cyc} →C _{bdg} /C _{cyc}
46	310	0,1369	251→255(70%)	N _{cyc} →(C/N) _{cyc}
54	304	0,0520	250→254(39%)	N _{ext} /N _{cyc} →(C/N) _{cyc} , C _{ext}
88	286	0,0485	245→255(57%)	N _{cyc} →(C/N) _{cyc}
101	278	0,0571	245→256(24%), 246→256(14%), etc.	N _{cyc} →(C/N) _{cyc}
117	272	0,0628	245→ 257 (33%), 243→255(24%), etc.	N _{cyc} →(C/N) _{cyc}
140	261	0,0770	243→ 257 (44%), etc.	N _{cyc} →(C/N) _{cyc}
141	260	0,1070	241 →256(28%), 240→256(16%), etc.	N _{cyc} →(C/N) _{cyc}
142	259	0,0664	244 → 257 (36%), 242 → 257 (13%), etc.	N _{cyc} →(C/N) _{cyc}
144	258	0,0558	240→256(18%), 243→ 257 (10%), etc.	N _{cyc} →(C/N) _{cyc}
147	257	0,0132	239→255(80%), etc.	N _{cyc} →(C/N) _{cyc}
148	257	0,6618	248→ 257 (15%), etc.	N _{cyc} →(C/N) _{cyc}
149	256	0,3245	242 → 257 (26%), 241 → 257 (12%), etc.	N _{cyc} →(C/N) _{cyc}
150	255	0,2421	241 → 257 (43%), 240→ 257 (17%), etc.	N _{cyc} →(C/N) _{cyc}

Tableau 38 : résultats pour le modèle de 2a ; numéro de l'excitation (#), longueur d'onde (nm), force de l'oscillateur (u.a.), orbitales moléculaires impliquées et caractères principal de la transition. Les orbitales en gras impliquent N_{bdg}

Rotation des groupes externes de **2a**

Des calculs TD-DFT sur le modèle de **2a** pour lequel tous les groupements $N(iBu)_2$ périphériques sont tournés de 30° sont ensuite réalisés. Les résultats sont compilés dans le Tableau 39. Comme précédemment observé pour **1a**, toutes les transitions subissent un décalage vers le rouge lors de la rotation des groupements externes, et ce décalage est plus important quand les orbitales moléculaires impliquées sont localisées sur les atomes externes.

	$N_{ext}/N_{cyc} \rightarrow C_{ext}/C_{cyc}$ (ext \rightarrow ext)	$N_{cyc} \rightarrow C_{ext}/C_{cyc}$ (cœur \rightarrow cœur)	$N_{cyc} \rightarrow (C/N)_{cyc}$ (cœur \rightarrow cœur)	gap HOMO-LUMO
0°	370 nm $f = 0,158$	323 nm $f = 0,216$	257 nm $f = 0,662$	418 nm
30°	398 nm $f = 0,103$	334 nm $f = 0,134$	261 nm $f = 0,391$	419 nm
décalage	+28 nm	+11 nm	+4 nm	

Tableau 39 : évolution des longueurs d'onde et des intensités de différentes transitions avec la rotation du modèle de **2a**

D'autres calculs sont réalisés, pour lesquelles l'angle dièdre entre les deux cycles de **2a** est modifié, tout en gardant les groupes externes coplanaires à leurs cycles respectifs. La variation du spectre en fonction de cet angle relatif est représentée Figure 92. Cette rotation n'a que peu d'effet sur le spectre calculé de **2a**.

La RMN dynamique et le calcul des énergies de rotation ont permis de déterminer qu'à température ambiante il y a :

- un blocage de la rotation des groupes diisobutylamine périphériques : le spectre d'absorption correspond donc bien à celui de la forme optimisée de **2a**, avec un angle de 0° .
- une libre rotation entre les unités heptazine : le spectre d'absorption variant peu avec l'angle correspondant, il est aussi juste de ne considérer que la forme optimisée.

La forme optimisée de **2a** est donc un bon modèle pour la description des transitions UV-visible observées.

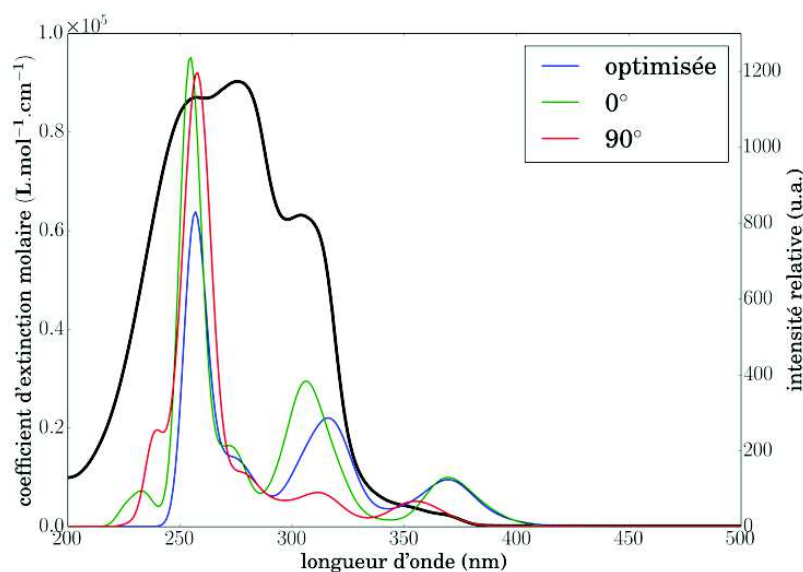


Figure 92 : influence de l'angle dièdre entre les deux unités heptazine sur le spectre d'absorption de **2a** (noir : spectre expérimental)

6.3.2 Modèle optimisé de 2b

La Figure 93 présente la comparaison entre les spectres expérimentaux et calculés de **2b**. Les principales caractéristiques du spectre UV-visible expérimental du dimère sont correctement reproduites par les calculs. En effet, la zone de forte absorption dans l'UV correspond aux trois pics apparents à 253 nm, 270 nm et 292 nm, reproduisant, aux intensités près, le massif expérimental avec des pics à 258 nm et 283 nm. Seules les transitions les plus basses en énergie possèdent un écart significatif, avec un pic à 371 nm en DFT contre deux pics à 342 nm et 355 nm expérimentalement.

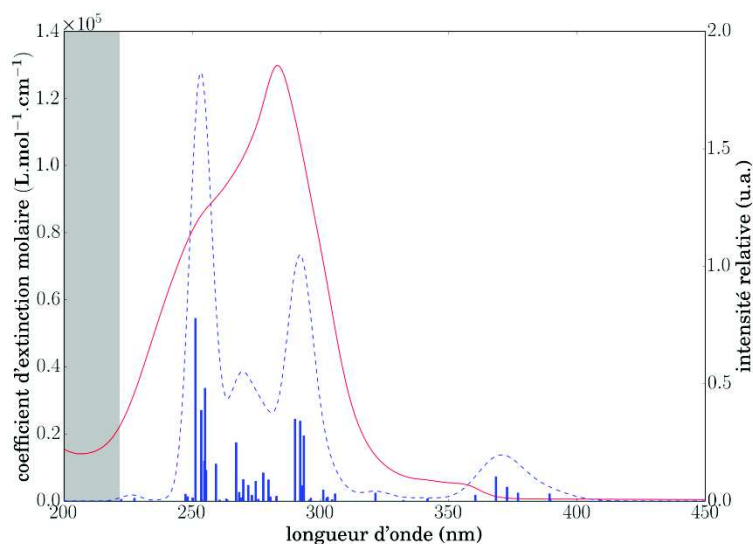


Figure 93 : spectre UV-vis simulé pour le modèle de **2b** (pointillés bleus: enveloppe simulée; traits bleus : transitions) comparé au spectre expérimental (rouge). Zone grise : calculs non réalisés

La Figure 94 présente la comparaison entre les spectres d'absorption simulés de **2a** et **2b**. Le seul pic dont la longueur d'onde change de façon importante est celui centré à 317 nm pour **2a** et à 292 nm pour **2b**. Le décalage de ce pic, attribué à des transitions de type $N_{cyc} \rightarrow C_{bdg}/C_{cyc}$, explique la différence observée expérimentalement entre les spectres de ces deux dimères.

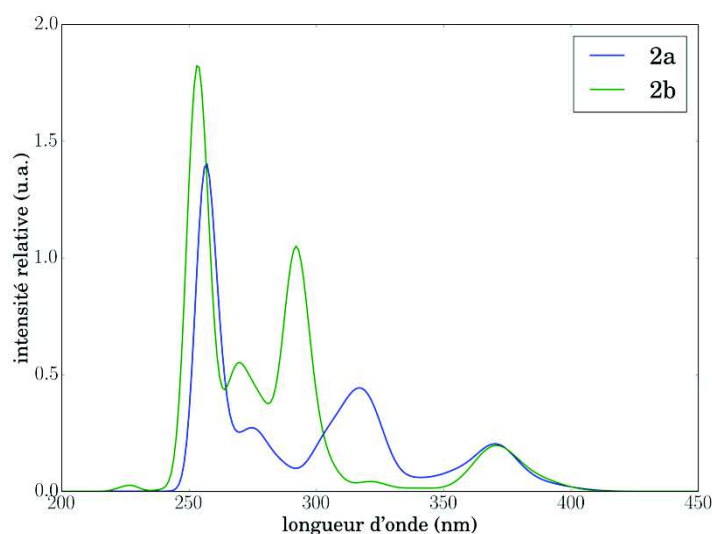


Figure 94 : comparaison entre les spectres calculés pour les structures optimisées de **2a** et **2b**

6.3.3 Rotation pour le dimelem

Suite à l'observation des comportements pour les rotations des groupes de **2a** au niveau expérimental et des calculs, il nous a alors paru pertinent de réaliser des calculs TD-DFT sur le dimelem (Schéma 53), afin de déterminer si comme pour le monomère une différence est observée selon la nature des groupes périphériques. On considère des modèles pour lesquels tous les groupes ou bien seul l'angle entre les unités heptazine sont pivotés entre 0° et 90° (par pas de 30°). Il est à noter que pour le dimelem, contrairement à **2a**, le minimum d'énergie obtenu correspond à une structure parfaitement plane (unités heptazine coplanaires). Les calculs (Tableau 40 et Figure 95) montrent l'apparition d'un décalage bathochrome significatif lors de la rotation simultanée de tous les groupes externes (+98 nm entre 0° et 90°), tandis que celui-ci est très faible quand seule la liaison pontante est pivotée (+4 nm). Nous pouvons également remarquer que les intensités diminuent fortement dans le premier cas, alors qu'elles ne décroissent que faiblement dans le second. Ce comportement est donc très proche de ce qui a été observé pour les rotations de **2a**. Par ailleurs, la faible dépendance de la longueur d'onde et de l'intensité de la transition $N_{bdg} \rightarrow C_{bdg}$ avec l'angle dièdre entre les heptazines montre que le dimelem se comporte plutôt comme un monomère, il y a peu d'effet dû à la délocalisation entre les cycles heptazines.

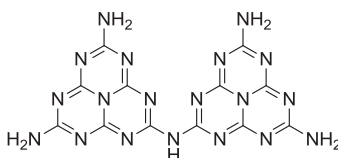


Schéma 53 : représentation du dimelem

	Rotation seule du pont		Rotation de tous les groupes	
	$N_{bdg} \rightarrow C_{bdg}$ (ext→ext)	gap HOMO-LUMO	$N_{bdg} \rightarrow C_{bdg}$ (ext→ext)	gap HOMO-LUMO
0°	309 nm f = 0,358	400 nm	309 nm f = 0,358	400 nm
30°	309 nm f = 0,399	399 nm	316 nm f = 0,207	412 nm
60°	310 nm f = 0,349	404 nm	333 nm f = 0,098	423 nm
90°	313 nm f = 0,292	407 nm	374 nm f = 0,006	498 nm

Tableau 40 : évolution des longueurs d'onde et des intensités d'une transition avec la rotation du modèle de dimelem

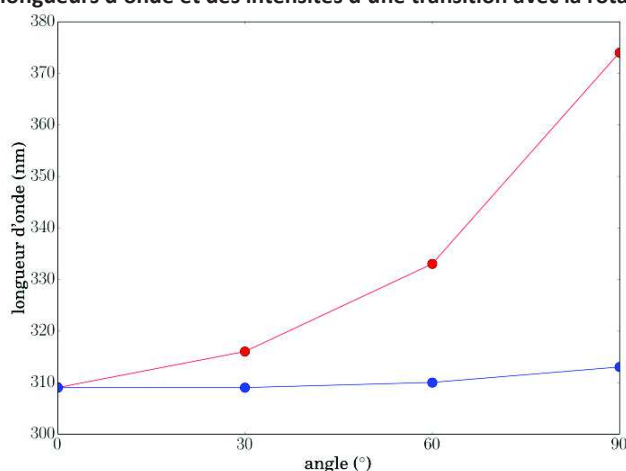


Figure 95 : influence de l'angle dièdre entre les unités heptazine et les groupes externes sur la transition ext→ext du dimelem (en bleu : seul l'angle de la liaison pontante est changé ; en rouge : tous les NH₂ périphériques sont tournés)

6.4 Modèle du trimère 3

Après l'étude des monomères et dimères, nous nous intéressons au trimère **3**. La Figure 96 présente la comparaison entre les spectres expérimentaux et calculés de **3**. Pour éviter de trop longs temps de calculs, seules les transitions correspondant à la queue d'absorption expérimentale (>315 nm) ont été déterminées (Tableau 41 et Tableau 42). Dans cette zone, deux pics expérimentaux sont observables à environ 355 nm et 370 nm. Ces deux pics sont correctement reproduits par le calcul, avec la présence de pics apparents à 350 nm et 390 nm.

Il est intéressant de noter que les transitions composant le pic à 390 nm correspondent majoritairement à des transitions $N_{\text{ext}} \rightarrow C_{\text{ext}}$, sans contribution orbitale des N_{bdg} . D'autre part, deux contributions des N_{bdg} sont présentes pour la transition # 29 calculée à 368 nm et la transition # 54 à 338 nm. La première (368 nm, avec une valeur de f faible: 0,0382 u.a.) rappelle celle calculée pour **2a** (transition # 11 à 370 nm, avec aussi une contribution N_{bdg}).

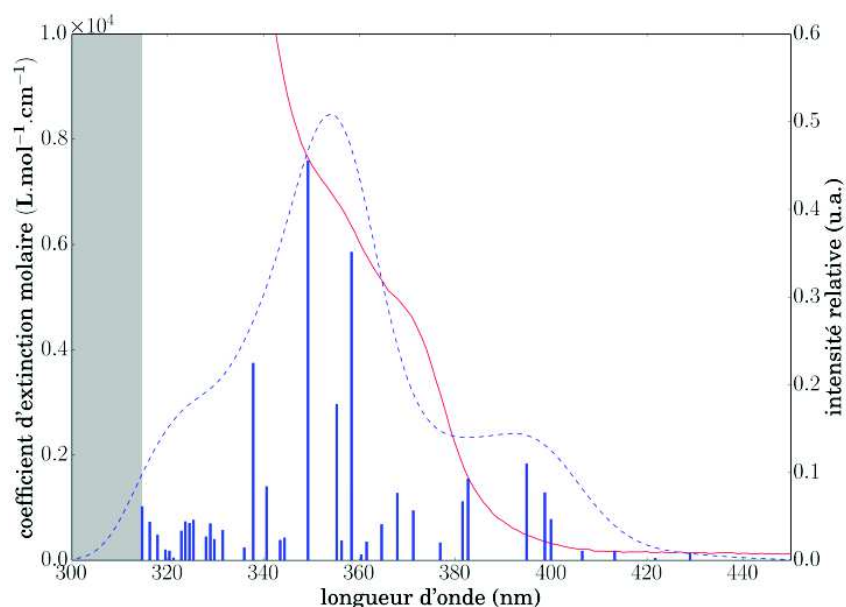


Figure 96 : Spectre UV-vis simulé pour le modèle de **3** (pointillés bleus: enveloppe simulée; traits bleus : transitions) comparé au spectre expérimental (rouge). Zone grise : calculs non réalisés

#	$E_{\text{excitation}}(\text{nm})$	$f(\text{u.a.})$	Orbitales	Caractère principal
12	400	0,0234	345→351(46%), 346→351(42%)	$N_{\text{cyc}} \rightarrow C_{\text{bdg}}/C_{\text{cyc}}$
13	399	0,0386	346→351(46%), 344→351(34%)	$N_{\text{cyc}} \rightarrow C_{\text{bdg}}/C_{\text{cyc}}$
14	395	0,0551	344→351(55%), 345→351(31%)	$N_{\text{ext}}/N_{\text{cyc}} \rightarrow C_{\text{bdg}}/C_{\text{cyc}}$
20	383	0,0465	343→351(80%)	$N_{\text{ext}}/N_{\text{cyc}} \rightarrow C_{\text{bdg}}/C_{\text{cyc}}$
21	381	0,0335	350→352(77%)	$N_{\text{cyc}} \rightarrow C_{\text{bdg}}/C_{\text{cyc}}$
27	371	0,0284	348→352(72%)	$N_{\text{cyc}} \rightarrow C_{\text{bdg}}/C_{\text{cyc}}$
29	368	0,0382	341 →351(83%)	$N_{\text{bdg}}/N_{\text{cyc}} \rightarrow C_{\text{bdg}}/C_{\text{cyc}}$
32	364	0,0204	347→352(91%)	$N_{\text{ext}}/N_{\text{cyc}} \rightarrow C_{\text{bdg}}/C_{\text{cyc}}$
37	359	0,1757	345→352(41%), 344→352(16%)	$N_{\text{cyc}} \rightarrow C_{\text{bdg}}/C_{\text{cyc}}$
46	350	0,2278	336→351(71%)	$N_{\text{cyc}} \rightarrow C_{\text{bdg}}/C_{\text{cyc}}$
54	338	0,1124	335 →351(52%), 341 →352(21%)	$N_{\text{bdg}}/N_{\text{cyc}} \rightarrow C_{\text{bdg}}/C_{\text{cyc}}$

Tableau 41: résultats pour le modèle de **3** ; numéro de l'excitation (#), longueur d'onde (nm), force de l'oscillateur (u.a.), orbitales moléculaires impliquées et caractères principal de la transition. Les orbitales en gras impliquent N_{bdg}

# orbitale	N _{bdg}	N _{cen}	N _{cyc}	C _{cyc}	N _{ext}	C _{ext}	C _{bdg}	Caractère principal
335	19,3%	8,1%	31,7%					N _{bdg} /N _{cyc}
336			58,1%					N _{cyc}
339			61,9%					N _{cyc}
340	11,6%		47,0%					N _{bdg} /N _{cyc}
341	9,7%		58,7%					N _{bdg} /N _{cyc}
343			20,7%		31,2%			N _{ext} /N _{cyc}
344			30,0%		27,8%			N _{ext} /N _{cyc}
345			60,5%		12,2%			N _{cyc}
346			53,7%		20,3%			N _{cyc}
347			34,2%		34,2%			N _{ext} /N _{cyc}
348			63,5%		10,8%			N _{cyc}
350			56,3%		11,5%			N _{cyc}
351		12,4%	8,9%	22,3%		5,3%	35,2%	C _{bdg} /C _{cyc}
352		8,0%	14,2%	21,8%		8,9%	26,4%	C _{bdg} /C _{cyc}

Tableau 42 : résultats pour le modèle de 3 ; composition (>5%) des principales orbitales moléculaires impliquées dans les transitions TD-DFT

6.5 Bilan des calculs TD-DFT

Les calculs TD-DFT menés sur les oligomères linéaires se sont montrés fiables pour la reproduction des longueurs d'onde des transitions observées expérimentalement. Ceci permet de déterminer la nature des transitions à l'origine du spectre d'absorption UV-visible. Ainsi, le pic d'absorption le plus bas en énergie est attribué à une transition des azotes périphériques vers le cœur heptazine. Il a été montré que la rotation des groupes diisobutylamines périphériques mène à un décalage de cette transition vers les plus hautes longueurs d'onde. Un décalage bathochrome est d'ailleurs dû à l'ajout de chaînes alkyles par rapport aux groupes NH₂. Enfin, nous avons mis en exergue que pour les dimères, l'angle dièdre entre les plans des heptazines n'a pas d'effet majeur sur le spectre d'absorption, ce qui montre bien qu'au niveau de l'absorption UV-vis, les oligomères se comportent comme des quasi-monomères. Lorsque la longueur de la chaîne de l'oligomère augmente, le poids relatif des N_{bdg} augmente lentement, avec une contribution plus ou moins constante autour de 330-340 nm. D'autre part, la contribution N_{ext}→C_{ext} sera probablement de plus en plus décalée vers le rouge (322 nm/f = 0,183 pour **1a**, 370 nm/f = 0,158 pour **2a** et ~390-400 nm pour **3**).

Il est aussi intéressant de noter qu'aucune des transitions HOMO-LUMO (transitions #1 pour **1a**, **2a** et **3**) ne contribue au spectre UV-visible (pas de transition #1 dans le Tableau 34, le Tableau 38 ou le Tableau 41). Par ailleurs, indépendamment de leurs contributions aux spectres UV-visible, les gaps HOMO-LUMO calculés diminuent (Tableau 43). La Figure 97 montre la dépendance linéaire entre le gap HOMO-LUMO et la queue d'absorption expérimentale, que ce soit en longueur d'onde ou en énergie. Ainsi, la seule connaissance du gap HOMO-LUMO permet d'avoir accès à la transition expérimentale de plus basse énergie.

Modèles	Transition HOMO→LUMO calculée (nm)	Queue d'absorption calculée (nm)	Queue d'absorption expérimentale (nm)
1a	348	322	315
2a	418	370	368
2b	402	371	353
3	429	~390	370

Tableau 43 : évolution du gap HOMO-LUMO et de la transition la plus basse en énergie avec la longueur de l'oligomère

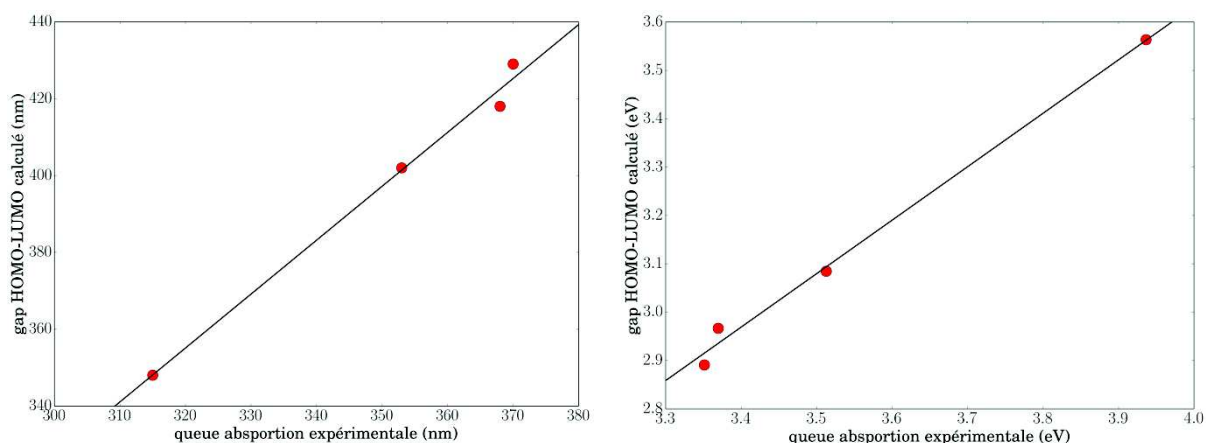


Figure 97 : évolution du gap HOMO-LUMO calculé en fonction de la queue d'absorption expérimentale ; à gauche en longueur d'onde ($r^2=0,991$), à droite en énergie ($r^2=0,994$)

7 Voltampérométrie cyclique

Les calculs DFT permettent de rationaliser les comportements électrochimiques des oligomères **1a**, **2a** et **3**. Les détails des calculs et des termes utilisés sont donnés en partie Matériels et Méthodes. Le Tableau 44 donne les valeurs des énergies calculées pour chaque forme (neutre, oxydée, réduite) et les énergies de solvation correspondantes. Les potentiels calculés à partir de ces valeurs sont donnés dans le Tableau 45. Les résultats montrent que le potentiel de réduction calculé est celui qui varie le plus (+1,14 V entre **1a** et **3**), tandis que le potentiel d'oxydation ne varie que de 0,19 V. Ceci est en accord avec les données expérimentales qui montrent une forte variation en réduction et une première vague d'oxydation que ne varie quasiment pas (écart 0,08 V).

En considérant les potentiels d'ionisation IP et les différences d'énergie de solvation ΔG_{solv} du Tableau 45, la principale variation a lieu pour le potentiel d'ionisation de la forme réduite IP(-1). Le comportement observé est donc expliqué par le calcul du potentiel de réduction :

$$E_{\text{red}} = IP(-1) + \Delta G_{\text{solv}}(-1) - E_{\text{ENH}}$$

avec $E_{\text{ENH}} = 4,28$ eV constante permettant de placer les potentiels calculés par rapport à l'ENH

La Figure 98 représente les diagrammes d'énergie pour **1a**, **2a** et **3**. Cette structure orbitale rappelle fortement la structure de bande calculée pour le gCN^[7]. Le comportement observé en réduction est relié au fait que les niveaux d'énergie LUMO (oligomères neutres) ou SOMO (oligomères réduits) baissent en énergie entre **1a** et **2a** puis entre **2a** et **3**. De plus, la stabilité de la forme réduite est assurée par le fait que la LUMO soit répartie sur l'ensemble des cycles heptazine (voir le tracé des orbitales en Annexes), ce qui permet une délocalisation de l'électron célibataire sur toute la molécule. Cette délocalisation facilite donc le processus de réduction lorsque la longueur de chaîne de l'oligomère augmente. D'un autre côté, en oxydation, l'électron est arraché d'une quasi-bande électronique d'orbitales quasi-dégénérées et peu délocalisées ce qui impacte donc peu IP(0) et par conséquent E_{ox} . Cette configuration électronique resserrée a d'ailleurs posé des problèmes de convergence pour le calcul des états oxydés (voir Matériels et Méthodes).

Cette diminution de $E_{\text{ox}} - E_{\text{red}}$ peut aussi être corrélée avec la diminution du gap HOMO-LUMO (3,56 eV, 2,97 eV et 2,90 eV pour **1a**, **2a** et **3** respectivement). Ce lien sera développé dans le chapitre suivant.

Etat d'oxydation	Grandeur calculée	1a	2a	3
+1	Energie (eV) ^a	-619,669	-1002,555	-1385,260
	Solvatation (eV) ^b	-1,414	-1,629	-1,843
0	Energie (eV) ^a	-626,986	-1009,619	-1392,235
	Solvatation (eV) ^b	-0,267	-0,556	-0,852
-1	Energie (eV) ^a	-626,978	-1010,446	-1393,394
	Solvatation (eV) ^b	-2,093	-2,435	-2,658

Tableau 44 : tous les calculs de ce tableau ont été réalisés avec le code DFT ADF2012 (détails en Matériels et Méthodes)
(a) énergies de liaison calculées avec le potentiel d'échange-corrélation B3LYP ; (b) énergies de solvatation calculées en utilisant le modèle COSMO

Différence	Grandeur calculée	1a	2a	3	variation
(+1) – (0)	IP(0) (eV) ^a	+7,317	+7,064	+6,975	0,34 eV
	$\Delta E_{\text{solv}}(0)$ (eV) ^b	-1,147	-1,073	-0,991	0,16 eV
(0) – (-1)	IP(-1) (eV) ^a	-0,008	+0,827	+1,159	1,17 eV
	$\Delta E_{\text{solv}}(-1)$ (eV) ^b	+1,826	+1,879	+1,806	0,07 eV
	E_{ox} (V) ^c	+1,89 (exp. 2,111)	+1,71 (exp. 2,119)	+1,70 (exp. 2,113)	0,19 V
	E_{red} (V) ^c	-2,46 (exp. <-2,4)	-1,57 (exp. -1,60)	-1,32 (exp. -1,30)	1,14 V

Tableau 45 : (a) Potentiel d'ionisation par rapport à la molécule la plus réduite du couple redox considéré ; (b) différence d'énergie de solvatation ; (c) potentiel redox calculé par rapport à l'ENH (détails en Matériels et Méthodes):

$$E_{\text{ox}} = \text{IP}(0) + \Delta E_{\text{solv}}(0) - 4,28 \text{ et } E_{\text{red}} = \text{IP}(-1) + \Delta E_{\text{solv}}(-1) - 4,28$$

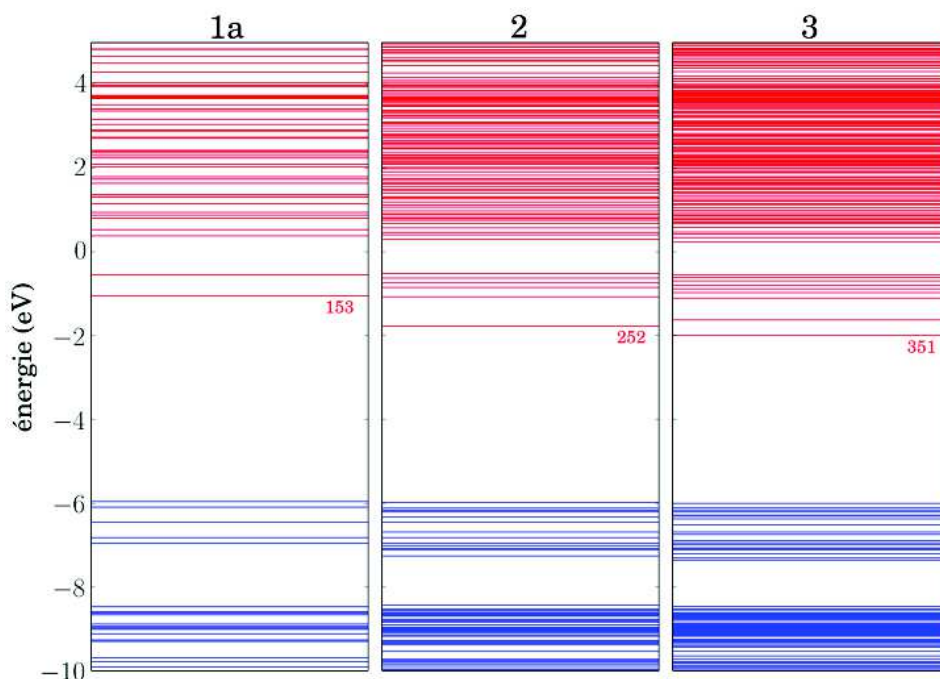


Figure 98 : diagramme partiel d'énergie pour 1a, 2a et 3 à l'état neutre. En bleu : orbitales occupées ; en rouge : orbitales vides. Gamme d'énergies [-10, 5] eV autour des gaps HOMO-LUMO

8 Conclusion

Différentes caractéristiques physico-chimiques ont été analysées par les méthodes de chimie numérique. Tout d'abord, les structures optimisées ont montré une grande similarité avec celles obtenues par diffraction des rayons X. La planéité des cycles heptazine, ainsi que celle des groupes substituants est bien reproduite. L'angle entre les deux heptazines est aussi visible par le calcul, et son origine résulte d'une compétition entre la répulsion de doublets non liants d'azotes des cycles heptazine et une optimisation de la conjugaison π par une coplanéité des cycles.

Les barrières énergétiques calculées pour la rotation autour de la liaison entre les heptazines est faible, de $12,6 \text{ kJ.mol}^{-1}$, ce qui démontre une rotation quasi-libre à température ambiante. Ceci contraste avec la barrière de $107,1 \text{ kJ.mol}^{-1}$ pour la rotation des groupes diisobutylamine de **1a**, une valeur similaire étant trouvée pour la rotation des groupes NH_2 du melem. Cette énergie est d'ailleurs en accord avec celle mesurée en RMN à température variable, ce qui permet d'expliquer les dédoublements observés.

Les propriétés spectroscopiques, infrarouge et UV-visible des oligomères sont aussi bien reproduites. Le pic d'absorption le plus bas en énergie est attribué à une transition des azotes périphériques vers le cœur heptazine. Cela montre l'influence de la nature du groupe périphérique sur l'énergie de cette transition, et constitue donc un levier pour l'ajustement des propriétés d'absorption des oligomères. De même, il a été montré que la rotation des groupes diisobutylamines menait à un décalage de cette transition vers les plus hautes longueurs d'onde. Ces groupes diisobutylamines induisent par ailleurs un décalage bathochrome par rapport aux groupes NH_2 du melem et du dimelem, ce qui doit être pris en compte dans l'utilisation des oligomères comme modèle du gCN.

Quant aux propriétés électrochimiques, les potentiels de réduction calculés sont proches des valeurs expérimentales. Pour les potentiels d'oxydation, un écart de 0,2-0,4 V est observé, et la diminution calculée ne reproduit pas exactement le potentiel de la vague, quasi-constant, observé expérimentalement. Néanmoins, la variation calculée est faible, et une explication possible est que les niveaux d'énergie sont resserrés au niveau de l'HOMO de l'état neutre, et quasi-identique de **1a** à **3**. Les orbitales proches de la LUMO de l'état neutre sont quant à elles espacées, et celle-ci est bien délocalisée sur toute la molécule, ce qui explique la réversibilité observée en réduction.

On peut conclure que l'usage des méthodes numériques décrit bien les phénomènes observés, et que cela a permis une meilleure compréhension des caractéristiques physico-chimiques observées expérimentalement pour les oligomères d'heptazine synthétisés. Il est alors envisageable d'utiliser ces méthodes comme guide pour la synthèse, afin d'obtenir des oligomères d'heptazine ayant les propriétés spectroscopiques ou électrochimiques désirées.

9 Matériel et méthodes

Les calculs DFT (Théorie de la Fonctionnelle de la Densité) ont été réalisés avec le code ADF 2012 (Amsterdam Density Functional) développé par E. J. Baerends^[40]. Des bases triple zéta ont été utilisées pour tous les calculs.

Les géométries optimisées ont été obtenues au niveau GGA, avec utilisation du potentiel d'échange-corrélation VBP (contraction des initiales VWN de Vosko, Wilk & Nusair^[29] et BP pour les termes correctifs de gradient de Becke pour l'échange^[32] et de Perdew pour la corrélation^[33]) pour toutes les espèces à l'état neutre. Une optimisation de géométrie GGA complète (haute précision ADF réglée à 6) a été possible pour le monomère **1a** dans les trois états redox grâce à sa symétrie C_3 , ce qui a permis l'étude détaillée de l'impact des changements redox sur la géométrie. La quasi-dégénérescence orbitale de **2a** et **3** a conduit quant à elle à des problèmes de convergence au niveau GGA. Tous les calculs de potentiels redox et les représentations des orbitales attachées (voir ci-dessous) ont donc été basés sur les géométries des états neutres, pour lesquels il a été possible d'obtenir une convergence au niveau B3LYP pour les trois états redox (bien que les temps de calculs soient conséquents pour les états oxydés de **2a** et **3**, 82h par exemple pour **3**).

Les énergies de solvation $\Delta G_{\text{solv}}(\text{ox})$ et $\Delta G_{\text{solv}}(\text{red})$ du couple redox (ox/red) qui sont nécessaires au calcul des potentiels redox se basent sur le module COSMO (CONductor-like Screening Model)^{[33], [38]} qui modélise le solvant acétonitrile comme un continuum diélectrique de permittivité constante $\epsilon = 37$, avec un rayon de solvation moyen $R = 2,76 \text{ \AA}$ (choix « acetonitrile » dans ADF). Les énergies de liaison E_{ox} et E_{red} de chaque couple redox (ox/red) sont calculés avec le potentiel hydride d'échange-corrélation B3LYP (avec option de noyau non-figé), qui mélange 20% de Hartree-Fock au potentiel d'échange-corrélation B3LYP. La différence $\text{IP}(\text{red}) = E_{\text{ox}} - E_{\text{red}}$ correspond au potentiel d'ionisation. L'estimation finale du potentiel redox est donnée par la formule $E^0(\text{ox/red}) = \text{IP}(\text{red}) + \Delta G_{\text{solv}}(\text{ox}) - \Delta G_{\text{solv}}(\text{red}) - 4,28$, pour laquelle la valeur 4,28 correspond au potentiel référence de l'électrode normale à hydrogène^[41] (il est à noter que dans la littérature, cette valeur varie entre 4,05 et 4,44 V, suggérant une incertitude de $\pm 0,2 \text{ V}$; voir note 105 de la référence^[42]).

Pour identifier les origines des caractéristiques des spectres UV-visible des spectres expérimentaux de **1a**, **2a** et **3**, des calculs TD-DFT (Time-Dependant DFT) ont été réalisés avec le potentiel d'échange-corrélation SAOP (Statistical Average Of Potential)^[37], spécialement conçu pour avoir le bon comportement asymptotique en $1/r$ en dehors du modèle moléculaire. Les spectres simulés ont été générés en tenant compte des 100 premières excitations pour **1a** et **3** et des 150 premières excitations pour **2** données par la procédure TD-DFT implémentée (algorithme de Davidson)^[43]. Aucune sélection des transitions n'a été réalisée *a priori*. L'expression analytique choisie pour simuler le spectre à une énergie E (en eV) est de forme gaussienne:

$$\sum_i f_i \times \exp \left[- \left(\frac{E - E_i}{\sigma} \right)^2 \right]$$

Avec f_i force de l'oscillateur pour la transition i (en u.a.), E_i l'énergie de la transition i (en eV) et σ un facteur caractéristique de la largeur de pics (fixé à 0,1 eV)

Les spectres IR ont quant à eux été calculés par le module analytique IR de ADF (calculés à la précision 6 de ADF). Pour cela, les géométries ont d'abord été optimisées pour les trois oligomères **1a**, **2a** et **3** sous leurs formes neutres avec le traitement de corrélation Stoll^[44], comme déjà rapporté précédemment dans la littérature^[45] (le choix de la procédure analytique réduisant le nombre de potentiels d'échange-corrélation compatible avec ce module).

10 Références bibliographiques

- [1] B. V. Lotsch, M. Döblinger, J. Sehnert, L. Seyfarth, J. Senker, O. Oeckler, and W. Schnick, "Unmasking Melon by a Complementary Approach Employing Electron Diffraction, Solid-State NMR Spectroscopy, and Theoretical Calculations—Structural Characterization of a Carbon Nitride Polymer," *Chem. – Eur. J.*, vol. 13, no. 17, pp. 4969–4980, 2007.
- [2] J. Gracia and P. Kroll, "Corrugated layered heptazine-based carbon nitride: the lowest energy modifications of C₃N₄ ground state," *J. Mater. Chem.*, vol. 19, no. 19, pp. 3013–3019, 2009.
- [3] T. Tyborski, C. Merschjann, S. Orthmann, F. Yang, M.-C. Lux-Steiner, and T. Schedel-Niedrig, "Crystal structure of polymeric carbon nitride and the determination of its process-temperature-induced modifications," *J. Phys. Condens. Matter*, vol. 25, no. 39, p. 395402, 2013.
- [4] C. Butchosa, P. Guiglion, and M. A. Zwijnenburg, "Carbon Nitride Photocatalysts for Water Splitting: A Computational Perspective," *J. Phys. Chem. C*, vol. 118, no. 43, pp. 24833–24842, Oct. 2014.
- [5] P. Chamorro-Posada, J. Vázquez-Cabo, F. M. Sánchez-Arévalo, P. Martín-Ramos, J. Martín-Gil, L. M. Navas-Gracia, and R. C. Dante, "2D to 3D transition of polymeric carbon nitride nanosheets," *J. Solid State Chem.*, vol. 219, no. 0, pp. 232–241, Nov. 2014.
- [6] V. W. Lau, M. B. Mesch, V. Duppel, V. Blum, J. Senker, and B. V. Lotsch, "Low-Molecular-Weight Carbon Nitrides for Solar Hydrogen Evolution," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 137, no. 3, pp. 1064–1072, Jan. 2015.
- [7] X. Wang, K. Maeda, A. Thomas, K. Takanabe, G. Xin, J. M. Carlsson, K. Domen, and M. Antonietti, "A metal-free polymeric photocatalyst for hydrogen production from water under visible light," *Nat Mater*, vol. 8, no. 1, pp. 76–80, Jan. 2009.
- [8] P. Guiglion, C. Butchosa, and M. A. Zwijnenburg, "Polymeric watersplitting photocatalysts; a computational perspective on the water oxidation conundrum," *J Mater Chem A*, vol. 2, no. 30, pp. 11996–12004, 2014.
- [9] R. G. Parr, "Density Functional Theory of Atoms and Molecules," in *Horizons of Quantum Chemistry*, K. Fukui and B. Pullman, Eds. Springer Netherlands, 1980, pp. 5–15.
- [10] *Computational Chemistry and Molecular Modeling*. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2008.
- [11] T. Tsuneda, *Density Functional Theory in Quantum Chemistry*. Tokyo: Springer Japan, 2014.
- [12] E. Schrödinger, "Quantisierung als Eigenwertproblem," *Ann. Phys.*, vol. 384, no. 4, pp. 361–376, Jan. 1926.
- [13] D. R. Hartree, "The Wave Mechanics of an Atom with a Non-Coulomb Central Field. Part I. Theory and Methods," *Math. Proc. Camb. Philos. Soc.*, vol. 24, no. 01, pp. 89–110, Jan. 1928.
- [14] V. Fock, "Näherungsmethode zur Lösung des quantenmechanischen Mehrkörperproblems," *Z. Für Phys.*, vol. 61, no. 1–2, pp. 126–148, Jan. 1930.
- [15] "Modern Quantum Chemistry: Introduction to Advanced Electronic Structure Theory." [Online]. Available: <http://store.doverpublications.com/0486691861.html>. [Accessed: 10-Aug-2015].
- [16] M. Born and R. Oppenheimer, "Zur Quantentheorie der Molekeln," *Ann. Phys.*, vol. 389, no. 20, pp. 457–484, Jan. 1927.
- [17] E. J. Baerends and P. Ros, "Evaluation of the LCAO Hartree—Fock—Slater method: Applications to transition-metal complexes," *Int. J. Quantum Chem.*, vol. 14, no. S12, pp. 169–190, Mar. 1978.

- [18] W. Pauli, "Über den Zusammenhang des Abschlusses der Elektronengruppen im Atom mit der Komplexstruktur der Spektren," *Z. Für Phys.*, vol. 31, no. 1, pp. 765–783, Feb. 1925.
- [19] J. C. Slater, "The Theory of Complex Spectra," *Phys. Rev.*, vol. 34, no. 10, pp. 1293–1322, Nov. 1929.
- [20] C. Møller and M. S. Plesset, "Note on an Approximation Treatment for Many-Electron Systems," *Phys. Rev.*, vol. 46, no. 7, pp. 618–622, Oct. 1934.
- [21] P. Hohenberg and W. Kohn, "Inhomogeneous Electron Gas," *Phys. Rev.*, vol. 136, no. 3B, pp. B864–B871, Nov. 1964.
- [22] M. Levy, "Universal variational functionals of electron densities, first-order density matrices, and natural spin-orbitals and solution of the v-representability problem," *Proc. Natl. Acad. Sci.*, vol. 76, no. 12, pp. 6062–6065, Dec. 1979.
- [23] M. Levy, "Electron densities in search of Hamiltonians," *Phys. Rev. A*, vol. 26, no. 3, pp. 1200–1208, Sep. 1982.
- [24] W. Kohn and L. J. Sham, "Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects," *Phys. Rev.*, vol. 140, no. 4A, pp. A1133–A1138, Nov. 1965.
- [25] J. Harris and R. O. Jones, "The surface energy of a bounded electron gas," *J. Phys. F Met. Phys.*, vol. 4, no. 8, p. 1170, Aug. 1974.
- [26] R. A. Harris, "Induction and dispersion forces in the electron gas theory of interacting closed shell systems," *J. Chem. Phys.*, vol. 81, no. 5, pp. 2403–2405, Sep. 1984.
- [27] O. Gunnarsson and B. I. Lundqvist, "Exchange and correlation in atoms, molecules, and solids by the spin-density-functional formalism," *Phys. Rev. B*, vol. 13, no. 10, pp. 4274–4298, May 1976.
- [28] J. C. Slater, "A Simplification of the Hartree-Fock Method," *Phys. Rev.*, vol. 81, no. 3, pp. 385–390, Feb. 1951.
- [29] S. H. Vosko, L. Wilk, and M. Nusair, "Accurate spin-dependent electron liquid correlation energies for local spin density calculations: a critical analysis," *Can. J. Phys.*, vol. 58, no. 8, pp. 1200–1211, 1980.
- [30] D. M. Ceperley and B. J. Alder, "Ground State of the Electron Gas by a Stochastic Method," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 45, no. 7, pp. 566–569, Aug. 1980.
- [31] A. D. Becke, "Density functional calculations of molecular bond energies," *J. Chem. Phys.*, vol. 84, no. 8, pp. 4524–4529, Apr. 1986.
- [32] A. D. Becke, "Density-functional exchange-energy approximation with correct asymptotic behavior," *Phys Rev A*, vol. 38, no. 6, pp. 3098–3100, Sep. 1988.
- [33] J. P. Perdew, "Density-functional approximation for the correlation energy of the inhomogeneous electron gas," *Phys Rev B*, vol. 33, no. 12, pp. 8822–8824, Jun. 1986.
- [34] A. D. Becke, "A new mixing of Hartree-Fock and local density-functional theories," *J. Chem. Phys.*, vol. 98, no. 2, pp. 1372–1377, 1993.
- [35] C. Lee, W. Yang, and R. G. Parr, "Development of the Colle-Salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density," *Phys Rev B*, vol. 37, no. 2, pp. 785–789, Jan. 1988.
- [36] E. Runge and E. K. U. Gross, "Density-Functional Theory for Time-Dependent Systems," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 52, no. 12, pp. 997–1000, Mar. 1984.
- [37] O. V. Gritsenko, P. R. T. Schipper, and E. J. Baerends, "Approximation of the exchange-correlation Kohn-Sham potential with a statistical average of different orbital model potentials," *Chem. Phys. Lett.*, vol. 302, no. 3–4, pp. 199 – 207, 1999.
- [38] A. Klamt and G. Schuurmann, "COSMO: a new approach to dielectric screening in solvents with explicit expressions for the screening energy and its gradient," *J Chem Soc Perkin Trans 2*, no. 5, pp. 799–805, 1993.
- [39] F. Neese, "The ORCA program system," *Wiley Interdiscip. Rev. Comput. Mol. Sci.*, vol. 2, no. 1, pp. 73–78, Jan. 2012.
- [40] G. te Velde and E. J. Baerends, "Numerical integration for polyatomic systems," *J. Comput. Phys.*, vol. 99, no. 1, pp. 84 – 98, 1992.

- [41] A. A. Isse and A. Gennaro, "Absolute Potential of the Standard Hydrogen Electrode and the Problem of Interconversion of Potentials in Different Solvents," *J. Phys. Chem. B*, vol. 114, no. 23, pp. 7894–7899, 2010.
- [42] D. Ghosh, A. Roy, R. Seidel, B. Winter, S. Bradforth, and A. I. Krylov, "First-Principle Protocol for Calculating Ionization Energies and Redox Potentials of Solvated Molecules and Ions: Theory and Application to Aqueous Phenol and Phenolate," *J. Phys. Chem. B*, vol. 116, no. 24, pp. 7269–7280, 2012.
- [43] F. Kootstra, P. L. de Boeij, and J. G. Snijders, "Efficient real-space approach to time-dependent density functional theory for the dielectric response of nonmetallic crystals," *J. Chem. Phys.*, vol. 112, no. 15, pp. 6517–6531, 2000.
- [44] H. Stoll, C. E. Pavlidou, and H. Preuß, "On the calculation of correlation energies in the spin-density functional formalism," *Theor. Chim. Acta*, vol. 49, no. 2, pp. 143–149, Jun. 1978.
- [45] G. Berggren, A. Adamska, C. Lambertz, T. R. Simmons, J. Esselborn, M. Atta, S. Gambarelli, J.-M. Mouesca, E. Reijerse, W. Lubitz, T. Happe, V. Artero, and M. Fontecave, "Biomimetic assembly and activation of [FeFe]-hydrogenases," *Nature*, vol. 499, no. 7456, pp. 66–69, Jul. 2013.

Chapitre 5 :

Extrapolation vers le gCN

Sommaire

1	INTRODUCTION	177
2	POLYMERES π-CONJUGUES	177
2.1	GENERALITES	177
2.2	PREDICTION DES PROPRIETES PAR LES OLIGOMERES	178
3	APPLICATION AUX OLIGOMERES SYNTHETISES.....	182
3.1	CONJUGAISON.....	182
3.2	EXTRAPOLATION	183
4	CONCLUSION	189
5	REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES	190

1 Introduction

Le but de l'étude présentée dans ce manuscrit est la réalisation de modèles structuraux pour le gCN. La synthèse et la caractérisation des oligomères linéaires ont été présentées dans les chapitres précédents. Il est alors pertinent de se demander si, lorsque le nombre d'unités augmente, les propriétés électroniques, et notamment celles d'absorption, d'émission, ainsi que les propriétés redox des oligomères, tendent vers celles du gCN. En effet, une convergence signifierait que le modèle de l'oligomère linéaire permet d'expliquer les propriétés du gCN.

Dans ce chapitre, nous essayerons de répondre à cette question en nous appuyant sur les études qui ont été menées pour les oligomères et polymères π -conjugués. Après une brève présentation des composés et de la méthodologie pour déterminer les grandeurs d'intérêts, différentes méthodes d'extrapolation permettant de déduire les propriétés des polymères à partir de celles des oligomères seront passées en revue. Enfin, ces méthodes seront appliquées aux oligomères d'heptazine synthétisés.

2 Polymères π -conjugués

2.1 Généralités

Un polymère conjugué est une macromolécule issue de la répétition régulière de monomères contenant des électrons π , et telle que le système π soit continu le long de la chaîne. Des exemples de systèmes courants sont donnés Figure 99.

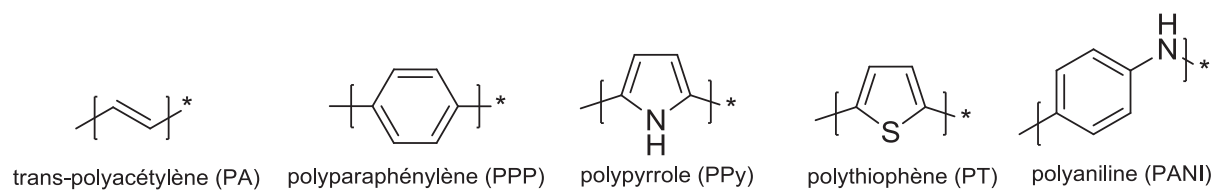


Figure 99 : exemples de polymères conjugués

Ce type de polymère a fait l'objet de recherches intensives depuis les travaux de Heeger, MacDiarmid et Shirakawa en 1977, qui ont montré qu'il était possible d'accroître de façon significative la conductivité électrique du PA en le dopant avec de la vapeur de diiode^[1]. Cette découverte a d'ailleurs valu le prix Nobel de chimie à ses auteurs en 2000. En effet, à l'état neutre ces polymères se comportent en général comme des semi-conducteurs. Mais si on ajoute ou enlève un ou plusieurs électrons de la chaîne, le polymère devient conducteur.

Les propriétés semi-conductrices des polymères conjugués ont aussi été très étudiées et utilisées par la suite. Ils peuvent par exemple être à la base de diodes électroluminescentes^{[2], [3]}, de transistors à effet de champ^[4] ou de cellules photovoltaïques^{[5], [6]}.

2.2 Prédiction des propriétés par les oligomères

La prédiction des propriétés optiques des polymères conjugués peut apporter une aide précieuse à la détermination de structures présentant les caractéristiques physicochimiques désirées. L'approche oligomérique est une des méthodes permettant d'arriver à ce résultat ; celle-ci consiste à mesurer la valeur d'une propriété pour des oligomères de taille croissante, puis à extrapoler les résultats obtenus pour obtenir la valeur pour le polymère de taille infinie. Cette méthode présente notamment l'avantage de pouvoir s'appuyer sur des mesures expérimentales. Une des grandeurs d'intérêt généralement prise comme référence est le gap optique.

2.2.1 Transitions optiques

Nous nous appuyerons sur l'excellent article de revue écrit par Gierschner *et al.*, qui traite de l'obtention des gaps optiques par l'extrapolation des données des oligomères^[7]. Le gap optique E_g d'une molécule organique π -conjuguée peut être décomposé en plusieurs paramètres :

$$E_g = E_{sq} + E_{dist} + E_{solv} + E_{sub} + E_{crist}$$

E_{sq} représente l'énergie de transition due au squelette de l'oligomère non substitué, et constitue la contribution la plus importante. E_{dist} est l'énergie (valeur négative) liée à la distorsion par rapport à la coplanarité, E_{solv} représente le décalage dû au solvant par rapport au vide, E_{sub} est la contribution (valeur positive ou négative) des substituants de la chaîne et E_{crist} est le décalage (valeur positive) dû aux interactions intermoléculaires à l'état solide.

Au niveau moléculaire, E_g correspond à l'énergie de la première transition adiabatique E_{00} (voir Figure 100). En effet, pour les semi-conducteurs organiques, l'énergie de transition n'est pas identique au gap HOMO-LUMO, car elle dépend aussi de la corrélation électronique. Pour des oligomères dont les spectres d'absorption et d'émission sont symétriques l'un par rapport à l'autre en énergie, E_{00} se détermine aisément comme l'intersection de ces deux spectres. Cette condition est remplie à toutes les températures dans le cas de chaînes rigides, ou bien à basses températures, pour les chaînes présentant des rotations avec des énergies d'activation assez importantes. Dans le cas où les chaînes présentent une certaine liberté de rotation, les spectres se dissymétrisent et s'élargissent, et cette méthode n'est pas applicable. On peut alors approximer E_{00} soit en considérant l'énergie du décollement du spectre d'absorption, soit en prenant la plus haute énergie de fluorescence.

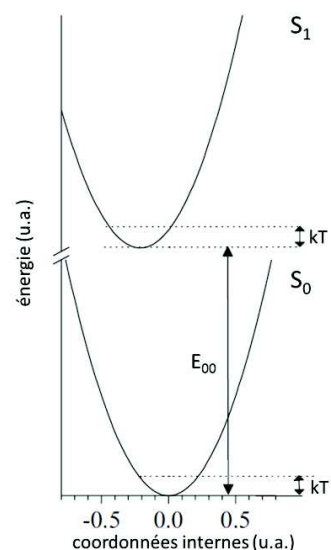


Figure 100 : représentation de la transition S_0 - S_1 (adapté de Gierschner *et al.*^[7])

Dans le cas d'un polymère, le spectre d'absorption correspond à celui d'une distribution de chaînes de différentes longueurs. Le gap optique diminuant lorsque le nombre d'unités augmente, la valeur de E_{00} mesurée est alors représentative de la plus longue distance de conjugaison. Cette valeur est donc considérée comme étant une bonne approximation de la valeur E_{00} du polymère de longueur infinie. Le maximum d'absorbance d'un polymère est constitué quant à lui d'un mélange dû aux différentes longueurs de chaîne, et l'extrapolation à partir des maxima des oligomères n'est donc pas triviale. On préférera donc E_{00} comme grandeur de référence.

2.2.2 Méthodes d'extrapolation

Plusieurs méthodes pour l'extrapolation des propriétés électroniques des polymères π -conjugués à partir de celles des oligomères ont été décrites dans la littérature. Nous allons les passer en revue, en comparant leurs pertinences. Pour illustrer notre propos, un système témoin, les oligo(1,4-phénylène vinylène)s substitués, sera utilisé. En effet, pour ce système, l'évolution des propriétés optiques d'absorption et d'émission lors de l'augmentation du nombre d'unités a été étudiée par Meier *et al.*^[8]. L'intérêt de ce système est que la synthèse a été réalisée jusqu'à $n = 11$ (sauf pour $n = 9$ et 10), et que l'énergie du maximum d'absorption du polymère est connue (2,58 eV). Les maxima d'absorption sont choisis comme indicateurs de l'évolution des propriétés d'absorption (ils sont proportionnels aux énergies de décollement des spectres, $r^2 = 0,9995$), et sont rapportés Figure 101 en fonction du nombre d'unités n et de son inverse. Il est visible sur ces courbes que pour $n = 11$, l'énergie du maximum d'absorption de l'oligomère est identique à celle du polymère. Il existe donc une longueur de chaîne à partir de laquelle le maximum d'absorption atteint un palier, il y a un phénomène de saturation.

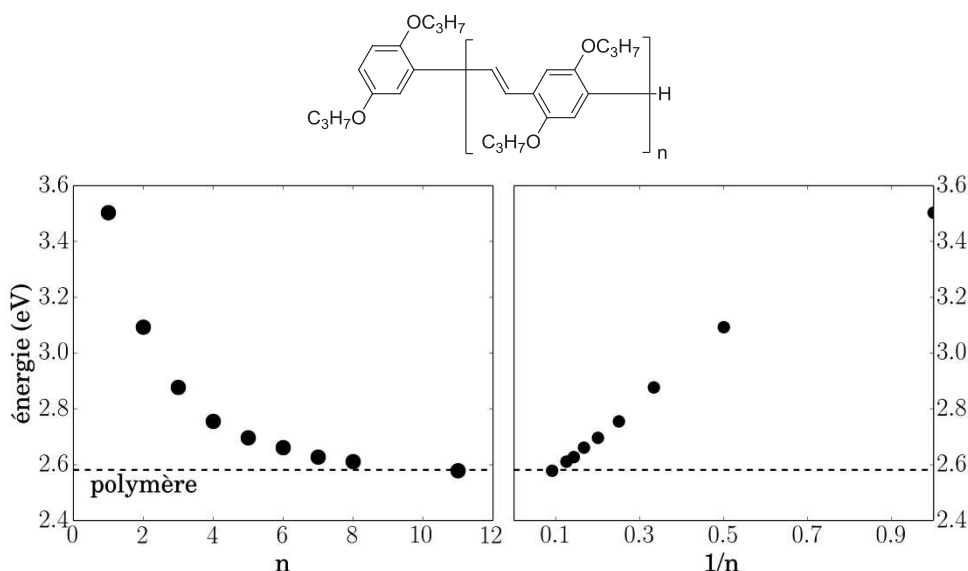


Figure 101 : structure du système témoin et évolution du maximum d'absorption en fonction de n (gauche) et $1/n$ (droite)
(données extraites des travaux de Meier *et al.*^[8])

Méthode linéaire

La première méthode historiquement utilisée, quand seuls des oligomères de petites tailles étaient disponibles, est une équation empirique qui relie l'énergie de transition E_n d'un oligomère à l'inverse de son nombre d'unités n :

$$E_n = E_\infty + \frac{A}{n}$$

En traçant $E_n = f(1/n)$, une droite est attendue, dont l'intersection avec l'origine correspond à l'énergie du polymère de taille infinie. La Figure 102 représente les résultats de l'application de ce modèle au système témoin. Si tous les points sont pris en compte, le modèle linéaire ne reproduit pas de façon correcte le comportement expérimental : l'effet de saturation observé n'est pas pris en compte, et l'énergie du monomère dévie du modèle.

Si on se restreint à des valeurs de n de 2 à 7, l'évolution de l'énergie est bien reproduite. Le modèle linéaire reproduit donc bien les données expérimentales dans une certaine gamme de longueurs d'oligomères. De plus, cette technique mène à une sous-estimation systématique de l'énergie. Ainsi, pour le système témoin et n entre 2 et 7 (Figure 102 à droite), la valeur obtenue est $E_{\infty} = 2,50$ eV, soit 0,08 eV d'écart par rapport à la valeur réelle.

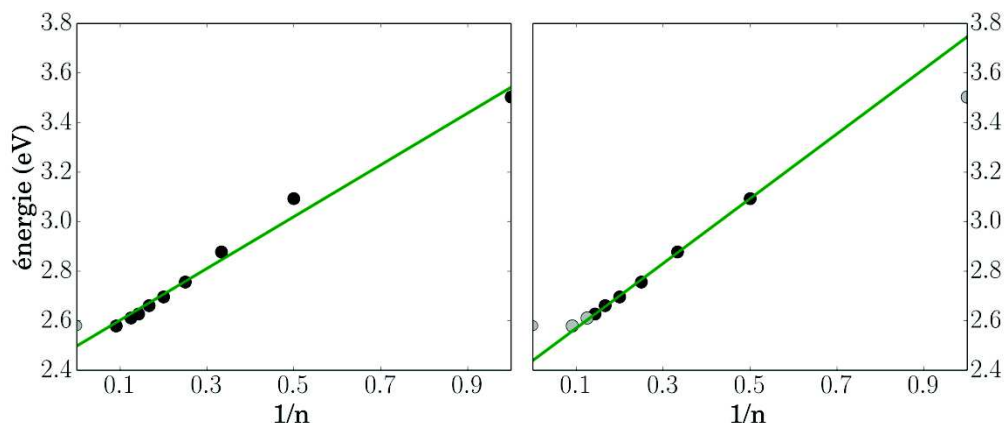


Figure 102 : application de l'équation linéaire au système témoin pour $n = 1-8$ et 11 (gauche) et $n = 2-7$ (droite). Les points noirs sont ceux utilisés pour l'ajustement (données extraites des travaux de Meier *et al.*^[8])

Méthode exponentielle

Pour tenir compte des effets de saturation, Meier *et al.*^[8] ont proposé une équation empirique, avec un terme de décroissance exponentielle :

$$E_n = E_{\infty} + (E_1 - E_{\infty})e^{-a(n-1)}$$

L'application de cette équation au système témoin est représentée Figure 103. Cette équation permet d'obtenir une meilleure reproduction de la courbe expérimentale, et l'énergie extrapolée E_{∞} est de 2,59 eV, ce qui ne représente qu'un écart de 0,01 eV par rapport à celle du polymère. Cette méthode a été testée sur d'autres systèmes^{[8], [9]}, et s'est révélée robuste.

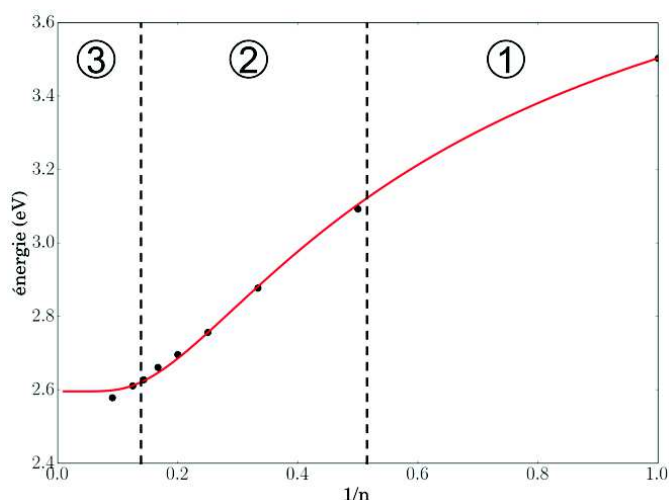


Figure 103 : application de la méthode exponentielle au système témoin (zones proposées par Rissler^[10] et données extraites des travaux de Meier *et al.*^[8])

Trois régimes distincts sont visibles sur la courbe d'évolution. Rissler^[10] a proposé une origine physique à la forme de la courbe d'évolution de l'énergie :

- pour les oligomères de tailles moyennes (zone 2), l'absorption d'un photon mène à la création d'une paire électron-trou, et l'évolution est linéaire en $1/n$ à cause du désordre et de la diffusion aux extrémités des chaînes.
- pour les oligomères plus courts (zone 1), le système est trop petit pour que l'excitation mène à la formation d'une paire électron-trou, ce qui explique le comportement différent.
- quand la taille des oligomères augmente, la distance électron-trou atteint une certaine limite à cause du désordre de la chaîne. Les paires créées ne sont plus localisées que sur une partie de la chaîne, un effet de saturation de l'absorption apparaît donc (zone 3).

Afin de quantifier l'effet de la saturation, Meier a introduit le concept de longueur effective de conjugaison n_{ECL} (pour Effective Conjugation Length). Cette longueur est considérée arbitrairement comme atteinte quand $\lambda_n - 1 > \lambda_\infty$ avec λ_n longueur d'onde d'absorption de l'oligomère de taille n (en nm) et λ_∞ la valeur extrapolée pour le polymère (en nm)^[8].

Méthode de Kuhn

Un autre modèle permettant de tenir compte du comportement expérimental et se voulant plus théorique a été proposé par Kuhn^[11]. L'approche, issue de la mécanique classique, considère les N liaisons doubles formelles d'un polyène comme des oscillateurs identiques, chacun vibrant à la même énergie $E_0 = \frac{h}{2\pi} \sqrt{\frac{k_0}{\mu_0}}$, avec k_0 et μ_0 raideur et masse réduite de l'oscillateur respectivement. Si ces N oscillateurs sont couplés par une raideur k' , l'oscillateur possède N modes propres. Le mode de vibration d'énergie la plus basse peut s'écrire sous la forme :

$$E_N = E_0 \sqrt{1 + 2 \frac{k'}{k_0} \cos \frac{\pi}{N+1}}$$

L'énergie du polymère est obtenue en faisant tendre N vers l'infini :

$$E_\infty = E_0 \sqrt{1 + 2 \frac{k'}{k_0}} = \frac{h}{2\pi} \sqrt{\frac{k_0}{\mu_0} \left(1 + 2 \frac{k'}{k_0}\right)}$$

L'application de cette équation au système témoin est représentée Figure 104. Elle permet d'obtenir une bonne reproduction de la courbe expérimentale, et l'énergie extrapolée E_∞ est de 2,57 eV, soit un écart de 0,01 eV par rapport à celle du polymère. Bien que dans le cas du système témoin l'ajustement soit moins bon, cette méthode s'est révélée fiable sur de nombreux systèmes^[7].

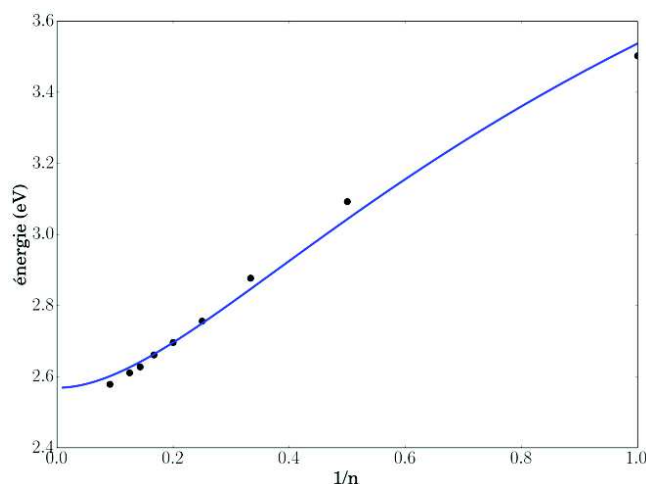


Figure 104 : application de la méthode de Kuhn au système témoin (données extraites des travaux de Meier *et al.*^[8])

Bilan sur les méthodes d'extrapolation

Nous avons étudié trois méthodes d'extrapolation différentes des propriétés optiques : la méthode linéaire, la méthode exponentielle et la méthode de Kuhn. Ces trois méthodes utilisent deux paramètres pour l'ajustement. Le critère primordial pour le choix d'une méthode est sa bonne prise en compte du phénomène de saturation, car le but de l'extrapolation des propriétés optiques est l'obtention des valeurs correspondantes du polymère. Seuls les modèles exponentiel et de Kuhn prennent en compte cet effet, et sont donc privilégiés. Le modèle linéaire n'est quant à lui pas adapté, car il sous-estime systématiquement les énergies du polymère, mais nous le considérerons toutefois par la suite, à titre de comparaison.

3 Application aux oligomères synthétisés

3.1 Conjugaison

Avant d'aller plus en avant dans l'extrapolation de nos données, il convient de s'assurer que les oligomères étudiés sont bien π -conjugués. Considérons les différents éléments constitutifs de ces oligomères et leurs interactions :

- les cœurs heptazine : tous les atomes, à l'exception de l'azote central, forment une double liaison avec un de leurs voisins, ce qui assure leur hybridation sp^2 et la présence d'une orbitale $2p_z$ perpendiculaire au plan de l'heptazine. L'azote central est aussi hybridé sp^2 , et son doublet non liant est localisé dans le même type d'orbitale $2p_z$. Les cœurs constituent donc un système parfaitement conjugué.
- Les azotes périphériques : comme l'azote central de l'heptazine, ils sont aussi hybridés sp^2 , avec leur doublet non liant localisé dans une orbitale $2p_z$. Cependant, le léger angle de quelques degrés entre le plan de ces azotes et celui du cœur heptazine diminue la qualité de la délocalisation. L'influence de ces azotes sur la délocalisation globale reste néanmoins faible, étant donné qu'ils sont situés en bout de chaîne.
- Les azotes pontants : les mêmes remarques que pour les azotes périphériques s'appliquent. Mais, dans ce cas, les angles dans les conformations les plus stables sont encore plus importants, ce qui diminue d'autant plus la délocalisation entre les heptazines via l'azote pontant.

Cependant les angles autour des azotes périphériques et pontants doivent être considérés de façon dynamique. En effet, comme abordé au chapitre 4, la rotation autour des liaisons carbone-azote périphérique et carbone-azote pontant possède une certaine liberté de rotation. Pour les azotes périphériques le puit de potentiel étant assez prononcé, l'angle ne varie pas au-delà de 25° à température ambiante. Pour les azotes pontants, le puit est plus évasé, et de nombreux angles sont accessibles, notamment inférieurs à l'angle de la structure la plus stable, ce qui favorise la délocalisation par rapport à cette dernière. L'étude des orbitales effectuée dans le chapitre 4 a d'ailleurs permis de formuler l'hypothèse que la délocalisation électronique entre les unités heptazine au niveau de l'HOMO est faible. Nous allons maintenant vérifier ce phénomène en étudiant l'évolution des propriétés électroniques des oligomères par des méthodes d'extrapolation.

3.2 Extrapolation

Les méthodes d'extrapolation présentées précédemment sont appliquées aux oligomères **1a**, **2a** et **3**, le nombre d'unités heptazine n varie donc de 1 à 3. La méthode de Kuhn nécessite de connaître le nombre de doubles liaisons formelles N du chemin le plus court de conjugaison. Dans le cas des oligomères d'heptazine, il faut adapter le comptage afin de tenir compte du fait que les doublets non liants des azotes périphériques et pontants participent à la délocalisation. En adaptant la méthode de comptage, on obtient la relation $n = 3N$. La Figure 105 donne le décompte pour **1a** et **2a**.

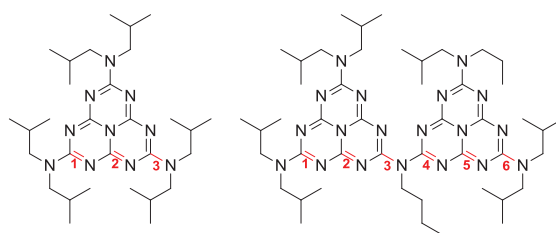


Figure 105 : comptage des liaisons le long du plus court chemin pour **1a** et **2a**

3.2.1 Résultats

Les extrapolations sont réalisées sur différentes propriétés électroniques des oligomères, qui peuvent être séparées en trois groupes :

- Les gaps optiques d'absorption : les valeurs expérimentales $(E_g)_{\text{exp}}$ sont mesurées en considérant le décollement du spectre d'absorption UV/visible, et les valeurs théoriques $(E_g)_{\text{DFT}}$ sont prises égales à l'énergie de la première transition calculée en TD-DFT (gap HOMO-LUMO). On rappelle qu'il a été montré une proportionnalité entre ces deux valeurs au chapitre 4.
- Les potentiels redox : les valeurs expérimentales $(E_{\text{ox}})_{\text{exp}}$ et $(E_{\text{red}})_{\text{exp}}$ sont respectivement prises égales aux potentiels de la première vague d'oxydation et au demi-potentiel de réduction. Les différences de potentiel redox théoriques $(E_{\text{ox}})_{\text{DFT}}$ et $(E_{\text{red}})_{\text{exp}}$ sont quant à elles respectivement prises comme le demi-potentiel d'oxydation et le demi-potentiel de réduction.
- Les énergies de fluorescence expérimentales $(E_{\text{fluor}})_{\text{exp}}$ sont prises égales à l'énergie du maximum d'émission.

Les données correspondantes sont rapportées dans le Tableau 46. Les résultats des extrapolations sont à comparer avec les valeurs correspondantes obtenues pour le gCN. Cependant, comme nous l'avons abordé dans le chapitre 1, ce terme recouvre une large gamme de structures, et donc de propriétés différentes. Le paramètre d'importance est la température de condensation choisie : jusqu'à 550°C, le gCN est constitué de plans parallèles les uns aux autres, et au-dessus de cette température, les couches prennent une forme ondulée, ce qui induit l'apparition de nouvelles bandes d'absorption^{[12], [13]}. Afin de donner un sens à notre comparaison, nous considérerons donc les propriétés du gCN synthétisé autour de 550°C car nos modèles moléculaires en solution ne peuvent *a priori* pas rendre compte des distorsions dues à l'empilement dans le solide. Cette gamme de températures est d'ailleurs celle qui sert de référence dans de nombreuses études^{[14]–[17]}.

molécule	(E _g) _{exp} (eV)	(E _g) _{DFT} (eV)	(E _{red}) _{exp} (V/ENH)	(E _{ox}) _{exp} (V/ENH)	(E _{red}) _{DFT} (V/ENH)	(E _{ox}) _{DFT} (V/ENH)	E _{fluo} (eV)
1a	3,65	3,56	-2,171	2,111	-2,46	1,89	3,25
2a	3,24	2,97	-1,632	2,119	-1,57	1,71	2,97
3	3,16	2,89	-1,326	2,113	-1,32	1,7	2,80

Tableau 46 : données utilisées pour l'extrapolation

Gaps optiques

Le premier paramètre que nous allons analyser est la valeur du gap optique, obtenue expérimentalement et par le calcul, dont l'évolution est représentée Figure 106. L'application des méthodes d'extrapolation aux données expérimentales donne une énergie de la chaîne infinie de 3,14 eV pour la méthode exponentielle, 3,04 eV pour la méthode de Kuhn et 2,89 eV pour la méthode linéaire. Pour les gaps calculés par DFT, les valeurs à l'infini sont plus basses : 2,88 eV pour la méthode exponentielle, 2,70 eV pour la méthode de Kuhn et 2,50 eV pour la méthode linéaire.

Pour le gCN, plusieurs estimations de ce gap ont été obtenues à partir des spectres de réflexion diffuse (2,67 eV^[15], 2,7 eV^{[14], [18]–[20]}, 2,82 eV^[21]) et de l'étude du photopotential de surface (2,93 eV^[17]). Nous considérerons donc la gamme 2,67-2,93 eV pour effectuer la comparaison avec les énergies extrapolées. Il est à noter que des calculs ont estimé le gap du melon (chaîne linéaire d'heptazine formant des plans) à 2,6 eV^[14]. Cependant ceux-ci ne correspondent qu'au gap électronique du semi-conducteur et pas au gap optique, ce qui comme vu précédemment sous-estime la valeur réelle car cela ne tient pas compte de la corrélation électronique, nous n'en tiendrons donc pas compte.

Concernant les données expérimentales, une différence importante est observée entre les résultats des extrapolations et le gap optique du gCN, alors que dans le cas du gap calculé, le modèle exponentiel et le modèle de Kuhn donnent des valeurs dans la gamme du gap optique. La différence entre les données expérimentales et calculées s'explique par le fait que la transition HOMO-LUMO soit interdite, et donc non mesurée en spectroscopie d'absorption (voir chapitre 4). Il se peut donc que ce ne soient pas les mêmes transitions qui soient considérées entre les oligomères et le gCN. En effet, il est possible qu'une transition interdite pour des raisons de symétrie pour les oligomères ne le soit plus dans le gCN à cause de la structure partiellement désordonnée, ce qui expliquerait les valeurs proches obtenues par l'extrapolation des données DFT.

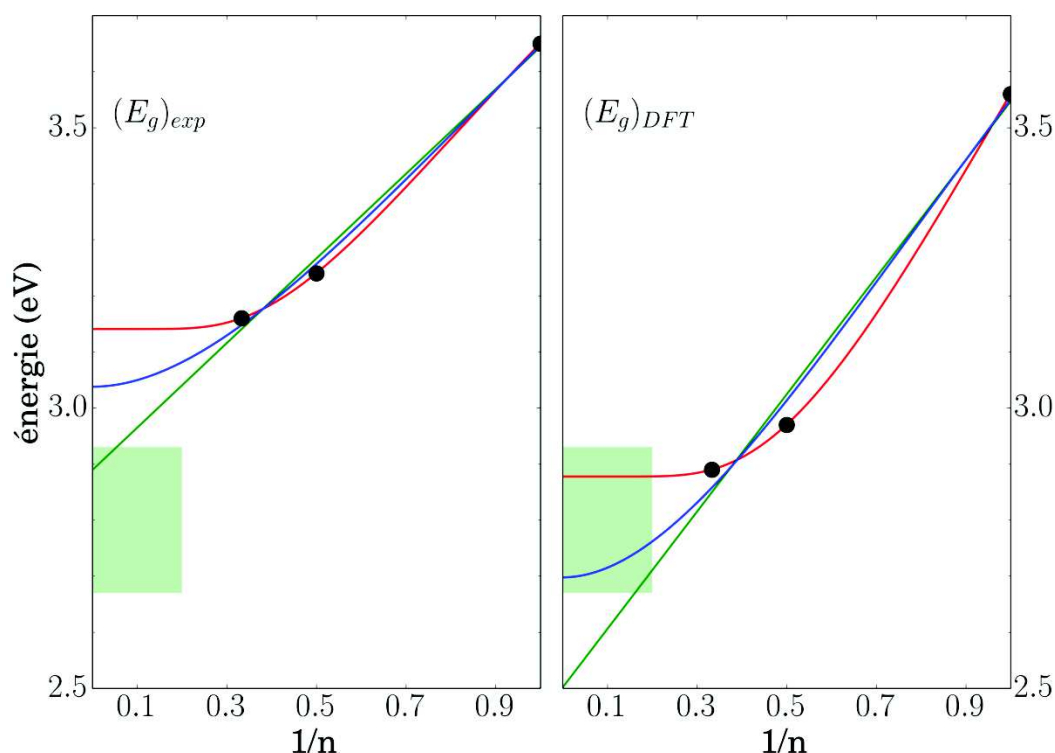


Figure 106 : application des méthodes d'extrapolation aux gaps optiques expérimentaux et théoriques.

Zone verte : gaps mesurés pour le gCN

En vert : extrapolation linéaire ; en rouge : extrapolation exponentiel ; en bleu : extrapolation par la méthode de Kuhn

Potentiels redox

L'évolution avec la taille des oligomères des potentiels d'oxydoréduction mesurés et calculés par DFT est représentée Figure 107. Comme déjà abordé dans les chapitres 3 et 4, il est notable que les potentiels d'oxydation varient peu, ce qui est dû à une densité importante d'orbitales peu délocalisées et d'énergies proches autour de l'HOMO. Toutes les méthodes d'extrapolations mènent donc à des valeurs proches à l'infini. D'un autre côté, les niveaux d'énergie autour de la LUMO sont espacés, et la valeur absolue du potentiel de réduction diminue avec l'augmentation du nombre d'unités.

Afin de comparer ces potentiels d'oxydoréduction au gCN, il est nécessaire de connaître les potentiels des bandes de valence (BV) et de conduction (BC). Le potentiel de la BC a été déterminé expérimentalement par des tracés de Mott-Schottky par plusieurs auteurs (les potentiels sont mesurés par rapport à Ag/AgCl) : $-1,42 \text{ V}^{[15]}$, $-1,37 \text{ V}^{[22]}$ et $-1,33 \text{ V}^{[16]}$. La position de la BV est ensuite déduite en prenant pour écart entre la BV et la BC la valeur mesurée du gap optique. Nous prendrons donc les valeurs extrêmes citées précédemment, entre $2,67^{[15]}$ et $2,93 \text{ eV}^{[17]}$, afin d'obtenir la position de la BV représentée Figure 107.

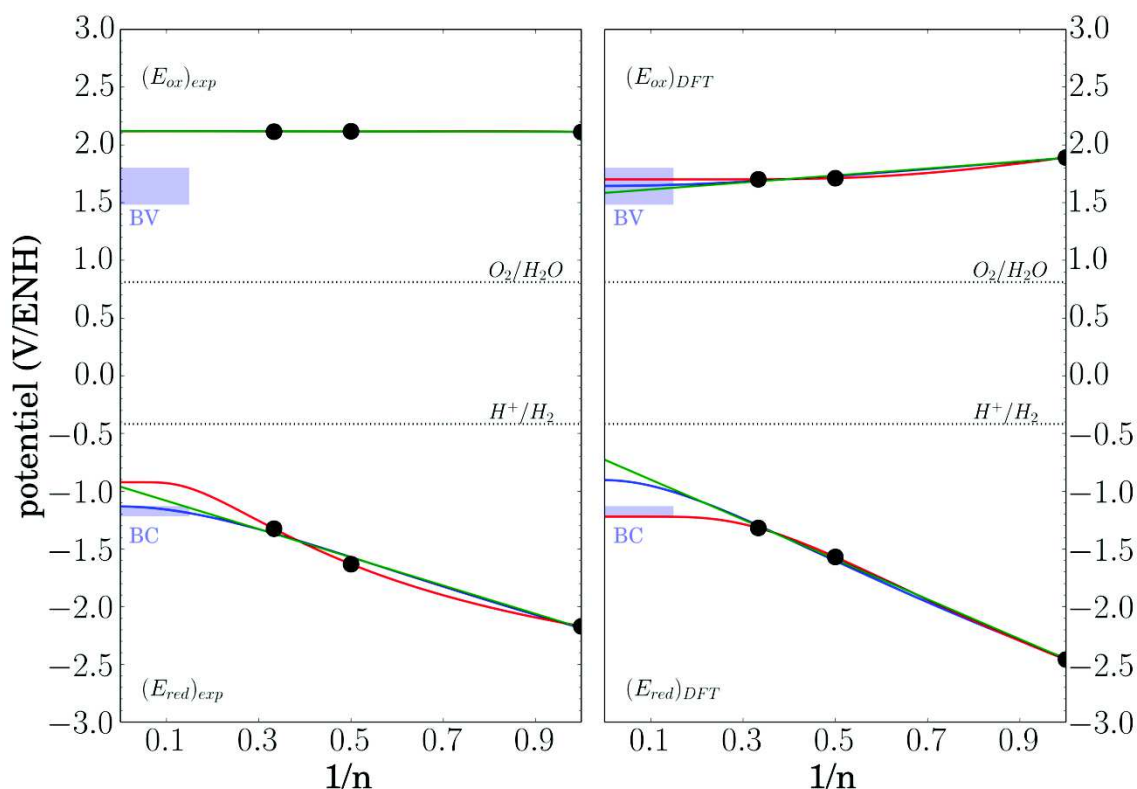


Figure 107 : application des méthodes d'extrapolation aux potentiels d'oxydoréduction expérimentaux et calculés.

Les demi-potentiels des couples O_2/H_2O et H^+/H_2 sont donnés à pH 7

En vert : extrapolation linéaire ; en rouge : extrapolation exponentiel ; en bleu : extrapolation par la méthode de Kuhn

Pour les données expérimentales, la valeur du potentiel d'oxydation est supérieure d'environ 0,3 V au potentiel estimé pour la BV du gCN. En réduction, le potentiel extrapolé est dans la gamme d'énergie de la BC par la méthode de Kuhn, et est supérieur d'environ 0,2 V pour les méthodes linéaire et exponentielle. Cependant, on peut noter que l'écart entre les deux potentiels $E_{ox}-E_{red}$ a une valeur proche du gap du gCN dans le cas des modèles linéaire et exponentiel. Pour les données calculées, les valeurs extrapolées des potentiels d'oxydation sont dans la gamme de la BV. En réduction, le modèle exponentiel donne une valeur correspondant à la BC, alors qu'une surestimation est faite par le modèle de Kuhn (0,2 V) et le modèle linéaire (0,4 V).

Dans toutes ces extrapolations, le modèle exponentiel semble donc montrer une convergence vers la valeur du gap du gCN. Le décalage observé avec les données expérimentales pourrait s'expliquer par le fait que les potentiels des BV et BC sont définis à une constante près, qui pourrait être modifiée. On peut néanmoins noter que l'ensemble de ces résultats montrent qu'à la fois les oligomères et le gCN ont la capacité électrochimique de réaliser la photodissociation de l'eau.

Fluorescence

Le dernier point de comparaison est celui de la position du maximum d'émission des oligomères du gCN. L'évolution cette valeur est représentée Figure 108. L'application des méthodes d'extrapolation donne un maximum pour une chaîne infinie de 2,54 eV pour la méthode exponentielle, de 2,61 eV pour la méthode linéaire et de 2,74 eV pour la méthode de Kuhn.

Pour le gCN, le maximum d'émission dépend fortement de la température de synthèse (voir chapitre 1). Nous prendrons donc en compte les valeurs des maxima entre 500°C et 600°C. La valeur à 550°C (2,61 eV) est indiquée par un trait^{[23], [24]}. Dans ce cas le modèle linéaire donne l'extrapolation la plus proche du gCN. Cependant, toutes les valeurs des modèles fournissent une estimation proche (écarts à la limite de 0,03 eV pour le modèle exponentiel et de 0,05 eV pour le modèle de Kuhn).

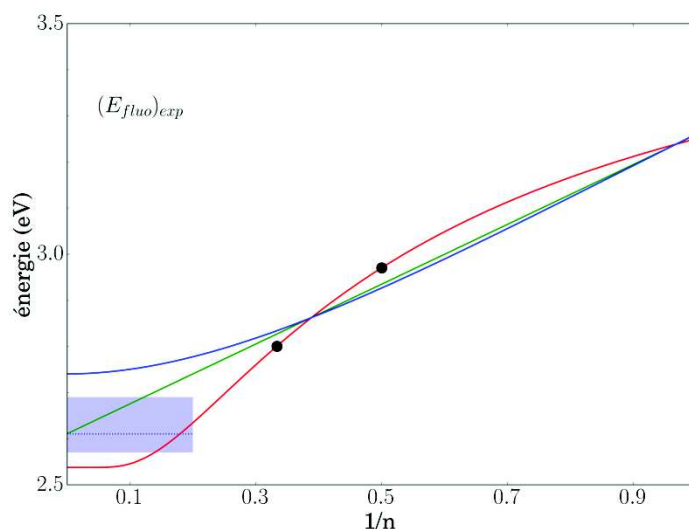


Figure 108 : application des méthodes d'extrapolation aux énergies d'émission maximale expérimentales.

Zone bleue : valeurs mesurées pour le gCN entre 500°C et 600°C ; trait pointillé : valeur à 550°C^{[23], [24]}

En vert : extrapolation linéaire ; en rouge : extrapolation exponentiel ; en bleu : extrapolation par la méthode de Kuhn

3.2.2 Bilan des expériences d'extrapolation et analyse

L'application des différentes méthodes d'extrapolation a permis de montrer une convergence des propriétés électroniques des oligomères mesurées et calculées vers celles du gCN. La seule exception concerne le gap optique expérimental, ce qui pourrait être dû à des transitions interdites. Nous allons maintenant tenter d'aller plus loin en analysant les résultats du modèle exponentiel, qui est comme abordé précédemment un modèle fiable d'extrapolation pour les oligomères conjugués.

Analyse des résultats du modèle exponentiel

On s'intéresse à la taille limite n_{ECL} pour laquelle la saturation est atteinte d'après le critère de Meier^[8]. On s'intéresse tout d'abord aux évolutions de $(E_g)_{exp}$, $(E_g)_{DFT}$ et $(E_{red})_{DFT}$. La fonction extrapolée atteint très rapidement la saturation, pour n compris entre 3 et 4, suggérant une délocalisation des électrons limitée à quelques unités seulement. Quant à $(E_{red})_{exp}$ et $(E_{fluo})_{exp}$, la saturation n'est atteinte que pour n entre 9 et 10, soit une longueur de délocalisation environ trois fois plus élevée. Plusieurs explications peuvent être proposées pour expliquer cette différence de comportement :

- les phénomènes mis en jeu en oxydoréduction sont différents de ceux de l'absorption de photons. Les états oxydés ou réduits peuvent se réarranger pour favoriser la délocalisation de l'électron célibataire (ce qui ne serait pas pris en compte par le calcul).
- en fluorescence, des réarrangements peuvent aussi avoir lieu favorisant la délocalisation électronique. Pour des oligothiophènes substitués^[25], il a été montré que dans l'état excité, une force électronique poussait à la coplanéité des cycles, en annulant les effets conformationnels qui défavorisent la délocalisation des électrons.

Le comportement différent entre ces deux jeux de données pourrait donc s'expliquer par la présence de phénomènes différents. L'obtention des points expérimentaux et théoriques correspondants au tétramère linéaire serait un apport intéressant, car cela permettrait de vérifier ou d'infirmer ces extrapolations.

Validité du modèle

Il est intéressant pour l'interprétation des résultats de reprendre l'analyse théorique qui a été réalisée par Butchosa *et al.* sur les oligomères du melem^[26]. Les calculs TD-DFT ont notamment été réalisés sur les oligomères linéaires. Si on ne considère que les formes planes représentées Figure 109 (des formes hélicoïdales ayant aussi été étudiées), plus représentatives de la conformation réelle du melon^[27], on peut étudier l'évolution du spectre d'absorption théorique. Les données détaillées ne sont pas disponibles, l'analyse est donc qualitative. Les transitions λ_0 les plus basses en énergie estimées sur les spectres sont données dans le tableau de la Figure 109.

Un palier de longueur d'onde est visible à partir de $n = 3$. L'évolution observée est donc similaire à celles extrapolées par la méthode exponentielle pour $(E_g)_{\text{exp}}$, $(E_g)_{\text{DFT}}$ et $(\Delta E)_{\text{DFT}}$, et va dans le sens d'une délocalisation électronique limitée à seulement quelques unités heptazine. Cette comparaison aux oligomères du melem permet aussi de vérifier que l'ajout de chaînes alkyles pour la solubilisation ne semble pas jouer de rôle sur la qualité de la délocalisation électronique.

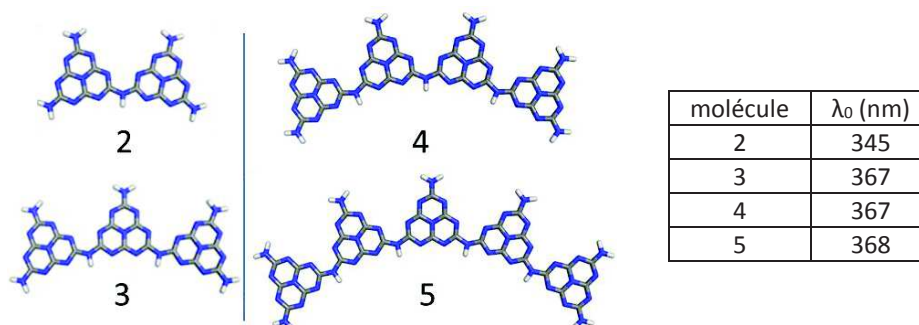


Figure 109 : oligomères linéaires étudiés par Butchosa *et al.*, sous leur forme plane et longueur d'onde la transition la plus basse en énergie λ_0 correspondante^[26]

Les données en notre possession suggèrent donc qu'il est improbable que les oligomères linéaires d'heptazine décrits par Lau *et al.* aient une absorption importante dans le visible^[19]. Les spectres d'absorption (Figure 110) attribués à des fractions composées de dimelem et de trimelem, montrant une absorption dans le visible, sont alors étonnants. Ce comportement pourrait être dû à des impuretés non détectées, ou à des interactions solides.

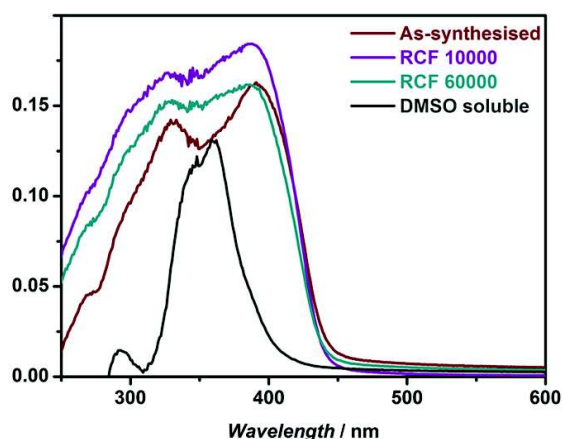


Figure 110 : spectres de réflexion diffuse attribués à des oligomères d'heptazine^[19]

4 Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons abordé les différentes méthodes d'extrapolation appliquées aux oligomères π -conjugués, que nous avons ensuite appliquées aux oligomères d'heptazine synthétisés et caractérisés. Leur utilisation a permis de mettre en évidence une convergence des propriétés électroniques des oligomères mesurées et calculées vers celles du gCN, à l'exception du gap optique expérimental.

Malgré le faible nombre de points, une tendance semble se dégager pour l'absorption UV-visible, avec une délocalisation limitée à trois ou quatre unités heptazine pour les oligomères. Ce phénomène est appuyé par des calculs théoriques réalisés sur des oligomères du melem, et semble pointer vers une absorption du polymère infini à la limite du spectre visible. Il semblerait par ailleurs que la délocalisation électronique soit améliorée dans l'état excité des oligomères, ainsi que dans leurs formes oxydée et réduite. Néanmoins, l'ensemble des interprétations réalisées nécessite la confirmation expérimentale par la caractérisation du tétramère linéaire, qu'il reste encore à synthétiser.

Les oligomères linéaires solubles semblent donc être de bons modèles pour les propriétés électroniques du gCN. Cependant, les effets solides d'interactions et d'arrangements entre les chaînes ne sont pas restitués en solution, ce qui empêche de reproduire les comportements apparaissant à des températures supérieures à 550°C. Dans ces conditions, la structure du gCN est très probablement constituée d'autres géométries, branchée voire cyclique. L'obtention d'autres oligomères correspondant à ces configurations permettrait donc de compléter la panoplie de modèles structuraux.

5 Références bibliographiques

- [1] H. Shirakawa, E. J. Louis, A. G. MacDiarmid, C. K. Chiang, and A. J. Heeger, "Synthesis of electrically conducting organic polymers: halogen derivatives of polyacetylene, (CH)_x," *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, no. 16, pp. 578–580, Jan. 1977.
- [2] J. H. Burroughes, D. D. C. Bradley, A. R. Brown, R. N. Marks, K. Mackay, R. H. Friend, P. L. Burns, and A. B. Holmes, "Light-emitting diodes based on conjugated polymers," *Nature*, vol. 347, no. 6293, pp. 539–541, Oct. 1990.
- [3] R. H. Friend, R. W. Gymer, A. B. Holmes, J. H. Burroughes, R. N. Marks, C. Taliani, D. D. C. Bradley, D. A. D. Santos, J. L. Brédas, M. Lögdlund, and W. R. Salaneck, "Electroluminescence in conjugated polymers," *Nature*, vol. 397, no. 6715, pp. 121–128, Jan. 1999.
- [4] H. Sirringhaus, N. Tessler, and R. H. Friend, "Integrated optoelectronic devices based on conjugated polymers," *Science*, vol. 280, no. 5370, pp. 1741–1744, Jun. 1998.
- [5] Y.-J. Cheng, S.-H. Yang, and C.-S. Hsu, "Synthesis of Conjugated Polymers for Organic Solar Cell Applications," *Chem. Rev.*, vol. 109, no. 11, pp. 5868–5923, Nov. 2009.
- [6] K. M. Coakley and M. D. McGehee, "Conjugated polymer photovoltaic cells," *Chem. Mater.*, vol. 16, no. 23, pp. 4533–4542, Nov. 2004.
- [7] J. Gierschner, J. Cornil, and H.-J. Egelhaaf, "Optical Bandgaps of π -Conjugated Organic Materials at the Polymer Limit: Experiment and Theory," *Adv. Mater.*, vol. 19, no. 2, pp. 173–191, Jan. 2007.
- [8] H. Meier, U. Stalmach, and H. Kolshorn, "Effective conjugation length and UV/vis spectra of oligomers," *Acta Polym.*, vol. 48, no. 9, pp. 379–384, Sep. 1997.
- [9] B. P. Karsten, L. Viani, J. Gierschner, J. Cornil, and R. A. J. Janssen, "An Oligomer Study on Small Band Gap Polymers," *J. Phys. Chem. A*, vol. 112, no. 43, pp. 10764–10773, Oct. 2008.
- [10] J. Rissler, "Effective conjugation length of π -conjugated systems," *Chem. Phys. Lett.*, vol. 395, no. 1–3, pp. 92–96, Sep. 2004.
- [11] W. Kuhn, "Über das Absorptionsspektrum der Polyene," *Helv. Chim. Acta*, vol. 31, no. 6, pp. 1780–1799, Jan. 1948.
- [12] Y. Chen, B. Wang, S. Lin, Y. Zhang, and X. Wang, "Activation of $n \rightarrow \pi^*$ Transitions in Two-Dimensional Conjugated Polymers for Visible Light Photocatalysis," *J. Phys. Chem. C*, vol. 118, no. 51, pp. 29981–29989, Dec. 2014.
- [13] P. Chamorro-Posada, J. Vázquez-Cabo, F. M. Sánchez-Arévalo, P. Martín-Ramos, J. Martín-Gil, L. M. Navas-Gracia, and R. C. Dante, "2D to 3D transition of polymeric carbon nitride nanosheets," *J. Solid State Chem.*, vol. 219, no. 0, pp. 232–241, Nov. 2014.
- [14] X. Wang, K. Maeda, A. Thomas, K. Takanabe, G. Xin, J. M. Carlsson, K. Domen, and M. Antonietti, "A metal-free polymeric photocatalyst for hydrogen production from water under visible light," *Nat Mater*, vol. 8, no. 1, pp. 76–80, Jan. 2009.
- [15] J. Zhang, X. Chen, K. Takanabe, K. Maeda, K. Domen, J. D. Epping, X. Fu, M. Antonietti, and X. Wang, "Synthesis of a Carbon Nitride Structure for Visible-Light Catalysis by Copolymerization," *Angew. Chem. Int. Ed.*, vol. 49, no. 2, pp. 441–444, 2010.
- [16] Y. Bu, Z. Chen, and W. Li, "Using electrochemical methods to study the promotion mechanism of the photoelectric conversion performance of Ag-modified mesoporous g-C₃N₄ heterojunction material," *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 144, no. 0, pp. 622 – 630, 2014.
- [17] T. Dittrich, S. Fiechter, and A. Thomas, "Surface photovoltage spectroscopy of carbon nitride powder," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 99, no. 8, p. -, 2011.
- [18] A. B. Jorge, D. J. Martin, M. T. S. Dhanoa, A. S. Rahman, N. Makwana, J. Tang, A. Sella, F. Corà, S. Firth, J. A. Darr, and P. F. McMillan, "H₂ and O₂ Evolution from Water Half-Splitting Reactions by Graphitic Carbon Nitride Materials," *J. Phys. Chem. C*, vol. 117, no. 14, pp. 7178–7185, 2013.
- [19] V. W. Lau, M. B. Mesch, V. Duppel, V. Blum, J. Senker, and B. V. Lotsch, "Low-Molecular-Weight Carbon Nitrides for Solar Hydrogen Evolution," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 137, no. 3, pp. 1064–1072, Jan. 2015.

- [20] K. Maeda, X. Wang, Y. Nishihara, D. Lu, M. Antonietti, and K. Domen, "Photocatalytic Activities of Graphitic Carbon Nitride Powder for Water Reduction and Oxidation under Visible Light," *J. Phys. Chem. C*, vol. 113, no. 12, pp. 4940–4947, Mar. 2009.
- [21] Y. Kang, Y. Yang, L.-C. Yin, X. Kang, G. Liu, and H.-M. Cheng, "An Amorphous Carbon Nitride Photocatalyst with Greatly Extended Visible-Light-Responsive Range for Photocatalytic Hydrogen Generation," *Adv. Mater.*, vol. 27, no. 31, pp. 4572–4577, Aug. 2015.
- [22] J. Zhang, J. Sun, K. Maeda, K. Domen, P. Liu, M. Antonietti, X. Fu, and X. Wang, "Sulfur-mediated synthesis of carbon nitride: Band-gap engineering and improved functions for photocatalysis," *Energy Environ. Sci.*, vol. 4, no. 3, pp. 675–678, Mar. 2011.
- [23] C. Merschjann, T. Tyborski, S. Orthmann, F. Yang, K. Schwarzburg, M. Lublow, M.-C. Lux-Steiner, and T. Schedel-Niedrig, "Photophysics of polymeric carbon nitride: An optical quasimonomer," *Phys Rev B*, vol. 87, no. 20, p. 205204, May 2013.
- [24] Y. Zhang, Q. Pan, G. Chai, M. Liang, G. Dong, Q. Zhang, and J. Qiu, "Synthesis and luminescence mechanism of multicolor-emitting g-C₃N₄ nanopowders by low temperature thermal condensation of melamine," *Sci Rep*, vol. 3, Jun. 2013.
- [25] P. F. van Hutten, R. E. Gill, J. K. Herrema, and G. Hadziioannou, "Structure of Thiophene-Based Regioregular Polymers and Block Copolymers and Its Influence on Luminescence Spectra," *J. Phys. Chem.*, vol. 99, no. 10, pp. 3218–3224, Mar. 1995.
- [26] C. Butchosa, P. Guiglion, and M. A. Zwijnenburg, "Carbon Nitride Photocatalysts for Water Splitting: A Computational Perspective," *J. Phys. Chem. C*, vol. 118, no. 43, pp. 24833–24842, Oct. 2014.
- [27] B. V. Lotsch, M. Döblinger, J. Sehnert, L. Seyfarth, J. Senker, O. Oeckler, and W. Schnick, "Unmasking Melon by a Complementary Approach Employing Electron Diffraction, Solid-State NMR Spectroscopy, and Theoretical Calculations—Structural Characterization of a Carbon Nitride Polymer," *Chem. – Eur. J.*, vol. 13, no. 17, pp. 4969–4980, 2007.

Conclusion générale et perspectives

Conclusion

Ces travaux de thèse avaient pour objectifs la synthèse et la caractérisation d'oligomères solubles d'heptazine, et leur utilisation en tant que modèles moléculaires du gCN. La synthèse d'oligomères linéaires a nécessité le déblocage de deux verrous majeurs :

- Le premier était la détermination de conditions de synthèse permettant l'obtention de substitutions sélectives du monomère de départ, le chlorure de cyaméluryle, par des amines. Une étude sur la réactivité et la sélectivité de substitution de plusieurs molécules (amine secondaire, amine tertiaire, amidure, amine silylée) a mené à la détermination de conditions permettant la substitution sélective du chlorure de cyaméluryle, avec des rendements quantitatifs.
- Le second était l'obtention d'une réaction de couplage entre les heptazines, afin de former des dimères et trimères linéaires. Celle-ci s'opère par une substitution d'un chlore porté par une heptazine par une amine primaire portée par une autre heptazine. Cette réaction nécessite une activation, et les deux voies explorées (déprotonation de l'amine primaire et activation thermique à 150°C) ont permis sa réussite.

Ainsi, deux dimères et un trimère linéaire ont été synthétisés. Leurs propriétés ont ensuite été étudiées expérimentalement et théoriquement. Au niveau de l'arrangement spatial, le principal résultat est la mise en évidence par RMN et DFT de la libre rotation de la liaison entre les unités heptazine à température ambiante en solution. Cette libre rotation est la résultante d'une énergie d'activation étonnamment basse ($E_a \approx 10 \text{ kJ.mol}^{-1}$) en comparaison de la rotation de la liaison azote périphérique-heptazine ($E_a \approx 80 \text{ kJ.mol}^{-1}$). Les structures établies par diffraction des rayons X, ainsi que les calculs DFT ont montré que cette faible valeur d'énergie d'activation était la résultante de deux phénomènes antagonistes du même ordre de grandeur en énergie : la délocalisation du doublet de l'azote pontant et du système π des heptazines, favorisant un système plan, contrebalancée par la répulsion électrostatique des doublets des azotes en α du pont.

Au niveau électronique, il a été montré que les oligomères possédaient une forte absorption dans l'UV, et que l'énergie de la transition la plus basse en énergie diminuait avec la longueur de la chaîne. Cette diminution d'énergie est aussi observée en fluorescence et en électrochimie, et ces données sont corroborées par les calculs DFT. Les calculs DFT ont également montré que le spectre d'absorption, et plus particulièrement l'énergie des transitions de plus basses énergies, dépendait fortement de l'angle dièdre entre les substituants périphériques et le cycle heptazine. Plus celui-ci est important (et par conséquent plus la délocalisation du doublet de l'azote sur le cœur heptazine est faible), plus le spectre d'absorption est décalé vers le rouge. Dans les cas extrêmes (doublet de l'azote non conjugué), le spectre d'absorption des composés devrait couvrir l'ensemble du spectre visible. Si ce résultat se confirmait expérimentalement (fonctionnalisation d'heptazine avec des amines très fortement encombrées), il constituerait une voie d'obtention de matériaux de type gCN avec un large spectre d'absorption et potentiellement plus efficaces.

Une fois ces caractérisations réalisées, la question principale est de savoir si ces oligomères peuvent servir de modèles pour le gCN. La première interrogation porte sur l'ajout des chaînes alkyles, nécessaires à la solubilisation. Les calculs DFT montrent que celles-ci induisent un léger effet bathochrome par rapport à un oligomère portant des groupes amino. Cependant, les calculs montrent que les comportements sont similaires, notamment au niveau de la libre rotation entre heptazines. La seconde interrogation concerne l'utilisation du modèle de l'oligomère linéaire en solution pour reproduire le comportement du gCN, de structure indéterminée. L'étude de l'évolution des propriétés électroniques expérimentales par différents modèles d'extrapolation va dans ce sens, ce qui permet de valider l'approche choisie.

Perspectives

La synthèse de nouveaux oligomères serait d'un grand intérêt afin de compléter l'approche suivie dans cette thèse. Dans un premier temps, l'obtention d'un tétramère voire d'un pentamère linéaires permettrait de vérifier l'existence d'un effet de seuil pour les propriétés électroniques, supposée par les extrapolations réalisées dans le chapitre 5. Cependant, le protocole utilisé pour la synthèse des dimères et trimères n'est pas directement transposable à la synthèse d'oligomères linéaires de plus grande taille. Il serait nécessaire de pouvoir réaliser un couplage sélectif, soit par la modification des conditions de réaction, soit par l'ajout d'un groupement protecteur (qui reste à déterminer).

La synthèse d'oligomères de géométries différentes permettrait par ailleurs de compléter le modèle moléculaire du gCN. On peut notamment penser au trimère en étoile (trois heptazines liées par le même azote), au trimère en triangle (cycle de trois heptazine), et au tétramère en étoile (une heptazine substituée par trois heptazines), représentés Schéma 54. En effet, même si les études récentes ont montré que la structure du gCN était majoritairement constituée de chaînes linéaires, la présence de ces géométries est aussi fortement probable. Il serait alors intéressant de déterminer si les propriétés électroniques varient de façon significative par rapport à celles des oligomères linéaires.

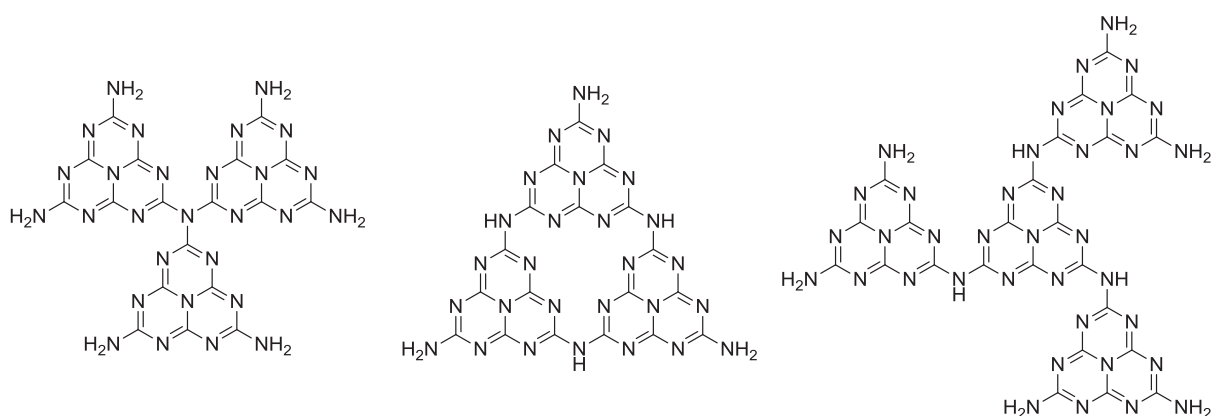


Schéma 54 : trimères en étoile (gauche), en triangle (centre) et tétramère en étoile (droite)

En outre, une des pistes à explorer semble venir de la chimie des triazines. En effet, Yaghi *et al.* sont parvenus à synthétiser un trimère de triazine en étoile (Figure 111)^[1]. Pour cela, le chlorure de cyanuryle est pris comme produit de départ, avec substitution d'un des chlores par du nitrure de lithium. La triazine obtenue, substituée par un azote doublement négatif peut ainsi réaliser deux substitutions successives sur deux molécules de chlorure de cyanuryle. Des cristaux diffractables aux rayons X sont obtenus, et il est intéressant de noter que dans le cas de ce trimère, les unités triazine ne sont pas coplanaires, et possèdent un angle dièdre de 34°, l'azote central et ses carbones restant coplanaires. Ce trimère a par la suite aussi été synthétisé par traitement thermique à 250°C d'un mélange 2:1 de chlorure cyanurique et de mélamine^[2].

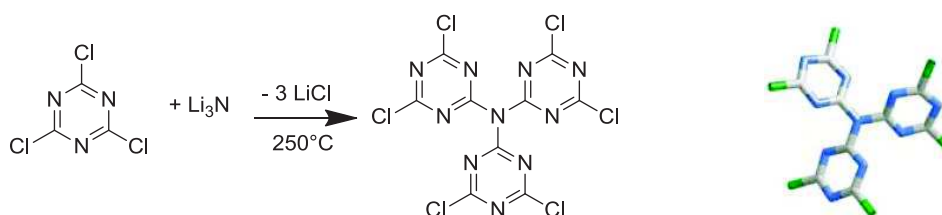


Figure 111 : synthèse du trimère de triazine en étoile et structure cristalline^[2]

Le traitement thermique à 400°C de ce trimère avec du cyanamide permet d'obtenir son équivalent pour le chlorure de cyaméluryle comme un sous-produit de condensation (Schéma 55)^[3]. Les auteurs s'appuient sur des mesures de diffraction de rayons X de poudre, de spectres infrarouge et des calculs théoriques pour confirmer la structure du produit, mais celle-ci n'est pas obtenue de façon certaine.

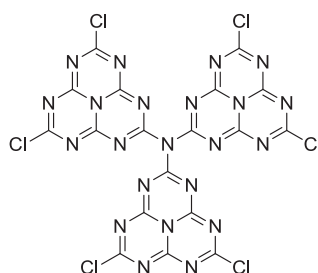


Schéma 55 : trimère en étoile synthétisé à partir du chlorure cyanurique^[3]

L'obtention du trimère en triangle semble quant à elle plus difficile. Comme toute structures « cycliques » (porphyrines, éthers couronnes etc...) leurs synthèses passent par une étape de cyclisation, en concurrence avec la formation d'oligomères linéaires. Aussi, les conditions de synthèses à mettre en œuvres nécessitent une étape d'optimisation importante portant par exemple sur les concentrations et les solvants utilisés.

L'étude des propriétés des oligomères d'heptazine pour la photodissociation de l'eau présenterait aussi un intérêt. En effet, l'activité photocatalytique observée pour le melem et des oligomères de petites tailles dans la littérature est sujette à caution, la caractérisation incomplète menée dans ces études ne permettant pas d'attribuer avec certitude cette activité aux oligomères. Ces propriétés photocatalytiques peuvent néanmoins être attendues pour les oligomères synthétisées. En effet, l'étude menée au chapitre 5 sur l'évolution des propriétés électroniques des oligomères laisse supposer que la distance de délocalisation de la paire électron-trou créée lors de la photo-excitation est faible (trois ou quatre cycles heptazine). Ceci correspondrait alors à la distance maximum de séparation des charges dans le gCN, et aucune amélioration ne serait observée avec l'augmentation de la taille de la chaîne.

Cependant, même si les oligomères montrent des propriétés photocatalytiques, leur potentiel d'utilisation directe sous irradiation solaire sera faible. En effet, le recouvrement avec le spectre solaire AM 1,5 à la surface de la Terre (norme ASTM G173-03) est très faible. Seulement 0,5% de la puissance solaire totale est disponible pour **1a**, 2,4% pour **2a** et 2,9% pour **3**, en prenant pour limite le début du spectre d'absorption. Pour déplacer le spectre d'absorption vers le rouge et obtenir un meilleur recouvrement, plusieurs voies sont envisageables. La rotation des groupes périphériques a déjà été abordée, mais il est aussi possible de réaliser la synthèse de systèmes donneur-accepteur, par le choix des groupes substituants les heptazines en bout de chaîne. Une autre alternative est le remplacement d'atomes de carbones ou d'azotes de la structure par d'autres hétéroéléments comme le phosphore, le soufre et le bore, cette technique ayant déjà été employée avec succès pour le gCN.

- [1] D. T. Vodak, K. Kim, L. Iordanidis, P. G. Rasmussen, A. J. Matzger, and O. M. Yaghi, "Computation of Aromatic C₃N₄ Networks and Synthesis of the Molecular Precursor N(C₃N₃)₃Cl₆," *Chem. – Eur. J.*, vol. 9, no. 17, pp. 4197–4201, Sep. 2003.
- [2] S. Tragl, K. Gibson, and H.-J. Meyer, "HN(C₃N₃Cl₂)₂ und N(C₃N₃Cl₂)₃ - mögliche molekulare Zwischenstufen bei der Synthese von Kohlenstoff(IV)-nitriden," *Z. Für Anorg. Allg. Chem.*, vol. 630, no. 13–14, pp. 2373–2376, Nov. 2004.
- [3] S. Tragl, K. Gibson, J. Glaser, G. Heydenrych, G. Frenking, V. Duppel, A. Simon, and H.-J. Meyer, "Crystalline Intermediates during Polycondensation Reactions in the C–N–Cl System – The Paddle-Wheel Molecule N(C₆N₇Cl₂)₃," *Z. Für Anorg. Allg. Chem.*, vol. 634, no. 15, pp. 2754–2760, 2008.

Annexes

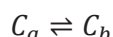
1	RMN DYNAMIQUE.....	198
2	SPECTRES RMN	200
3	SPECTRES INFRAROUGE.....	205
4	SPECTRE D'ABSORPTION UV-VISIBLE	207
5	TRACE DES ORBITALES.....	210

1 RMN dynamique

Le but de cette annexe est de donner quelques éléments concernant la détermination des barrières d'énergies entre conformères par la RMN dynamique. Cette technique a fait l'objet de nombreux ouvrages, sur lesquels nous nous appuierons pour la description théorique¹⁷.

Théorie

On étudie un échange entre deux conformations C_a et C_b , de déplacements chimiques respectifs ν_a et ν_b . On considère que les deux conformations ont la même probabilité, et que l'échange interconformationnel a lieu avec une constante de vitesse k identique dans les deux sens:



La forme du signal RMN obtenu pour cette molécule dépendra de la valeur de k , et plus particulièrement de sa valeur par rapport à la largeur à mi-hauteur des pics en l'absence d'échange, égale à $(\pi T_2)^{-1}$, avec T_2 temps de relaxation spin-spin.

La Figure A-112 ci-contre présente l'évolution du signal RMN en fonction de k . Trois régimes apparaissent :

- Dans le cas d'un échange lent ($k \ll (\pi T_2)^{-1}$), les conformations apparaissent sous la forme de deux signaux distincts, de fréquences ν_a et ν_b .
- Lorsque k augmente et devient de l'ordre de $(\pi T_2)^{-1}$, on observe tout d'abord un élargissement des pics, qui coalescent ensuite pour ne plus former qu'un seul pic. La température à laquelle les pics coalescent est nommée température de coalescence et notée T_c .
- Dans le cas d'un échange rapide ($k \gg (\pi T_2)^{-1}$), on observe un seul signal fin, de fréquence moyenne $(\nu_a + \nu_b)/2$.

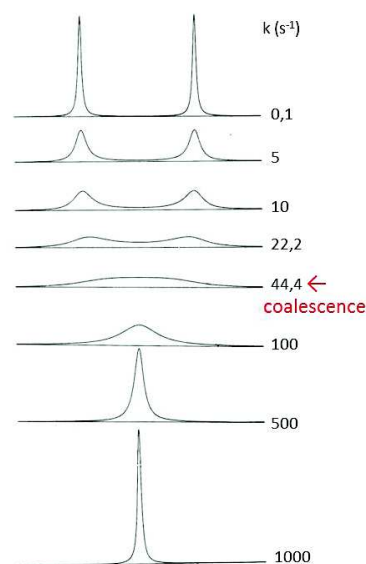


Figure A-112 : spectre RMN simulé pour différentes valeurs de k ($\delta\nu=20$ Hz ; $T_2=0,5$ s)¹⁷

On cherche à estimer l'énergie d'activation du passage d'un conformère à l'autre. Dans la théorie d'Eyring¹⁸, l'énergie d'activation correspond à l'enthalpie libre ΔG^\ddagger qui sépare le niveau d'énergie de l'état de transition et celui de l'état initial. L'équation d'Eyring correspondante à la température T est :

$$k = \frac{k_B T}{h} e^{-\frac{\Delta G^\ddagger}{RT}} \Leftrightarrow \Delta G^\ddagger = RT \ln \frac{k_B T}{h \cdot k}$$

Avec k_B constante de Boltzmann et h constante de Planck

On peut relier l'enthalpie libre à l'enthalpie ΔH^\ddagger et à l'entropie ΔS^\ddagger :

$$\Delta G^\ddagger = \Delta H^\ddagger + T\Delta S^\ddagger$$

Soit en combinant avec l'équation d'Eyring :

$$\ln \frac{k}{T} = \frac{\Delta H^\ddagger}{R} \cdot \frac{1}{T} + \ln \frac{k_b}{h} + \frac{\Delta S^\ddagger}{R}$$

En traçant $\ln(k/T)$ en fonction de $1/T$, on obtient ainsi une droite, et on a alors accès aux valeurs de ΔH^\ddagger par la pente et de ΔS^\ddagger par l'ordonnée à l'origine.

Détermination expérimentale de la constante d'échange

Pour utiliser l'équation énoncée ci-dessus permettant d'obtenir ΔH^\ddagger et ΔS^\ddagger , il est nécessaire de connaître la valeur de k , et ce à plusieurs températures différentes. La méthode la plus précise consiste à réaliser le spectre RMN de la molécule à plusieurs températures, et à reproduire ensuite le signal par les équations théoriques¹⁷ (équations de Bloch modifiées pour tenir compte de l'échange), ce qui permet de connaître la valeur de k .

Une méthode plus simple, mais moins précise, consiste à déterminer la température de coalescence T_c . En effet, à cette température, la constante de vitesse k_c est donnée par :

$$k_c = \frac{\pi}{\sqrt{2}} \delta\nu$$

avec $\delta\nu = |\nu_a - \nu_b|$ l'écart absolu de déplacement chimique entre les sites (en Hz)

Ce qui permet d'obtenir, après combinaison avec l'équation d'Eyring et remplacement par les valeurs numériques des constantes:

$$\Delta G^\ddagger \text{ (kJ} \cdot \text{mol}^{-1}) = 1,914 \cdot 10^{-2} \cdot T_c [9,972 + \log \left(\frac{T_c}{\delta\nu} \right)]$$

avec T_c la température de coalescence (en K)

Une des limitations de cette technique est la gamme restreinte d'enthalpie libre accessible, entre 50 et 90 kJ.mol⁻¹ dans le cas de notre montage d'après l'équation ci-dessus, comme représenté Figure A-113. De plus, la mesure de T_c a un caractère qualitatif, et il peut être difficile de déterminer avec précision cette valeur dans le cas de massifs complexes. $\delta\nu$ est généralement choisie comme l'écart à la plus basse température, mais ceci est une approximation, il faudrait connaître le $\delta\nu$ à la température de coalescence. Néanmoins une erreur sur $\delta\nu$ à une incidence relative plus faible qu'une erreur sur T_c , car elle n'intervient que dans un logarithme.

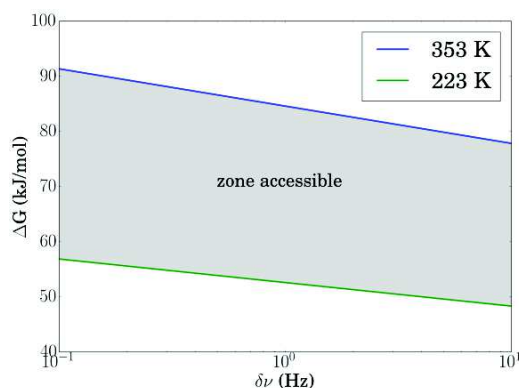


Figure A-113 : limite expérimentale de détermination de l'enthalpie libre en fonction de la différence de fréquence entre les deux sites

2 Spectres RMN

Les spectres RMN ont été enregistrés sur un spectromètre de résonance magnétique Bruker 400 (^1H à 400 MHz, ^{13}C à 100 MHz), à 298 K. Les déplacements chimiques en ^1H sont recalés par rapport au pic résiduel du solvant (toluène = 7,09 ppm; chloroforme = 7,24 ppm). Les déplacements chimiques en ^{13}C sont données par rapport au signal du solvant deutéré ^{13}C (toluène = 137,86 ppm; chloroforme = 77,23 ppm).

L'ensemble des spectres RMN ^1H et ^{13}C mesurés est donné dans cette Annexe, accompagné des attributions. Pour l'origine de ces attributions, on se reportera au chapitre 3.

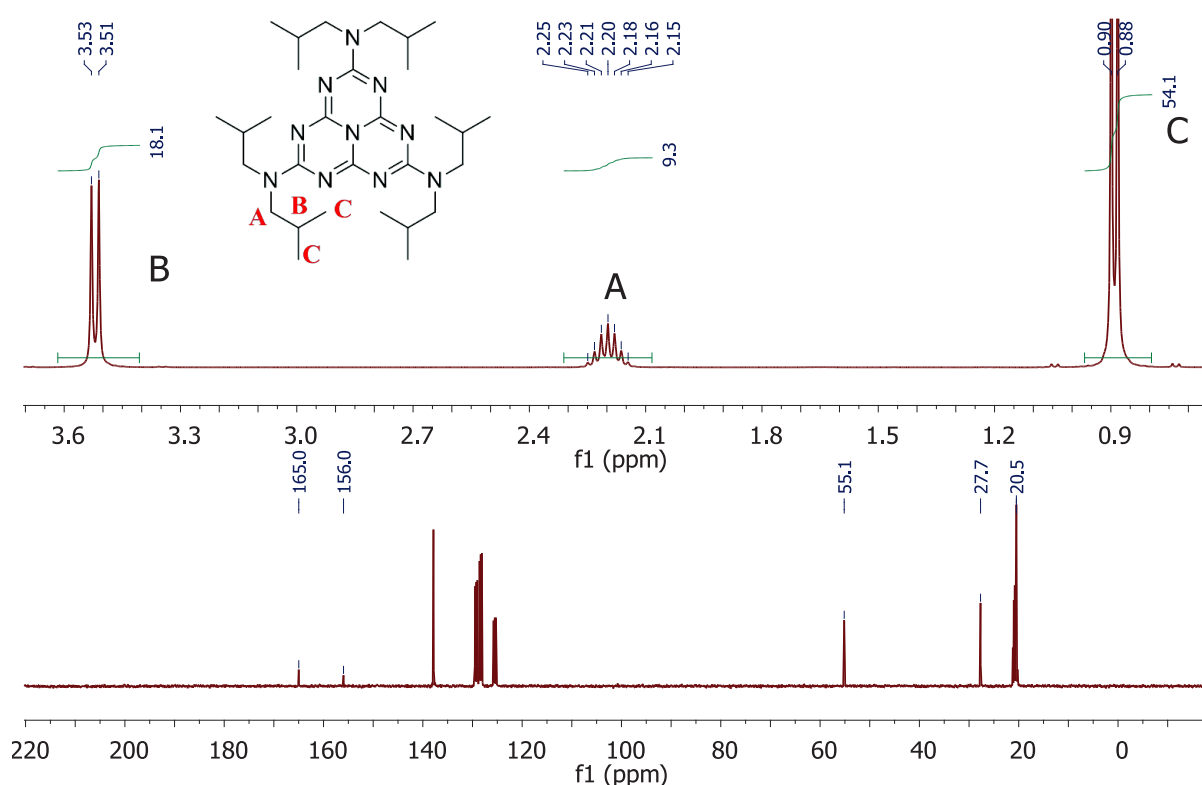
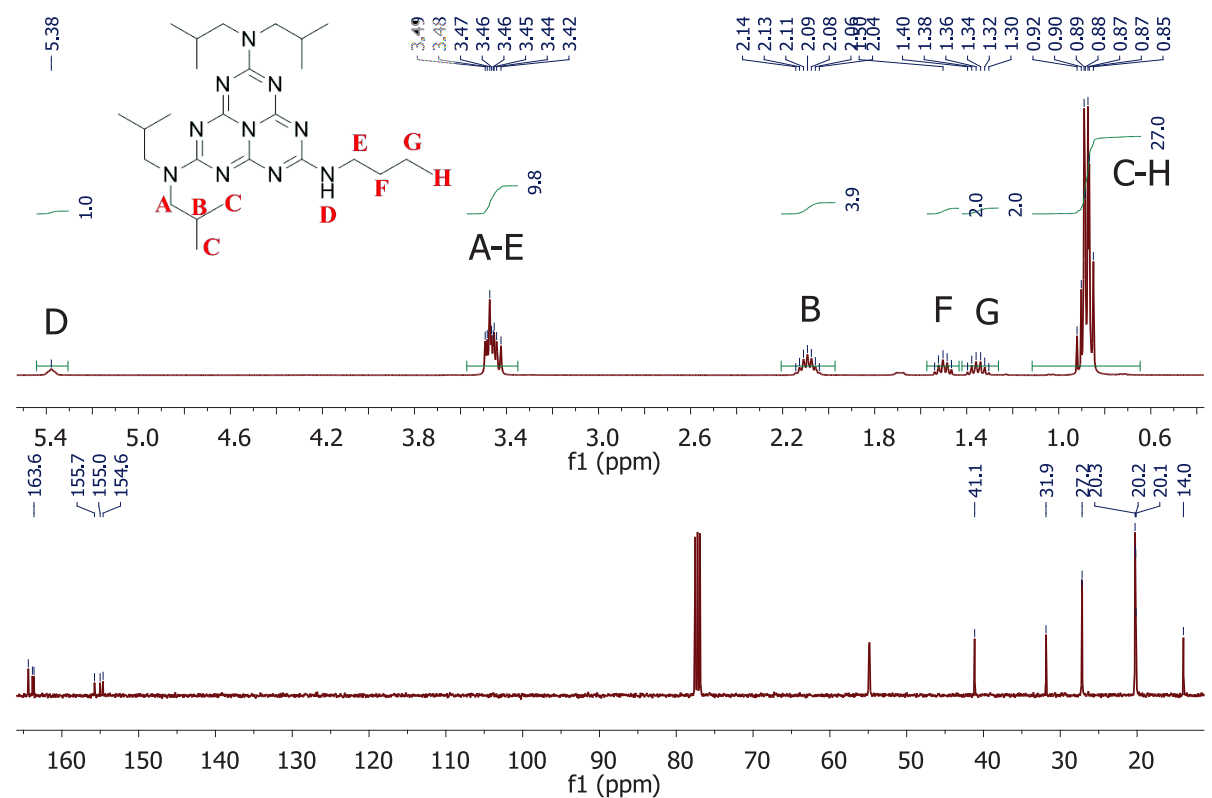
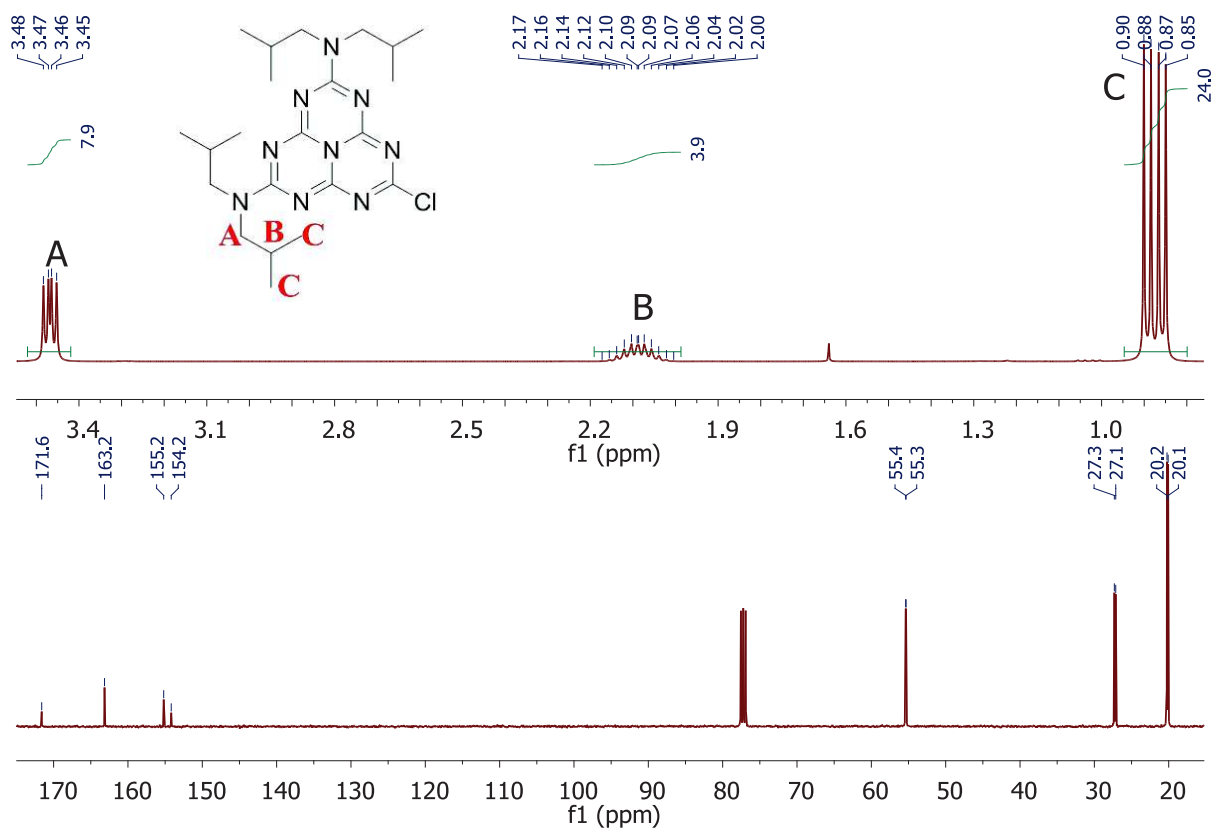
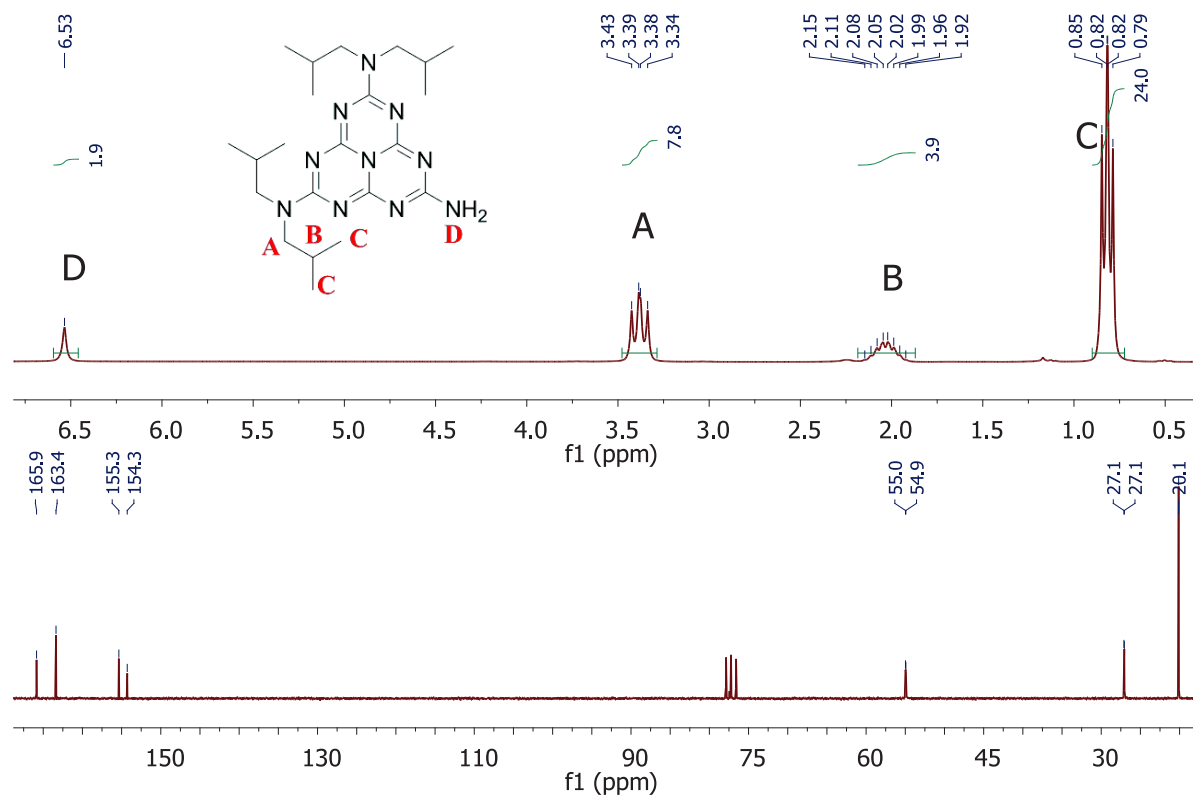
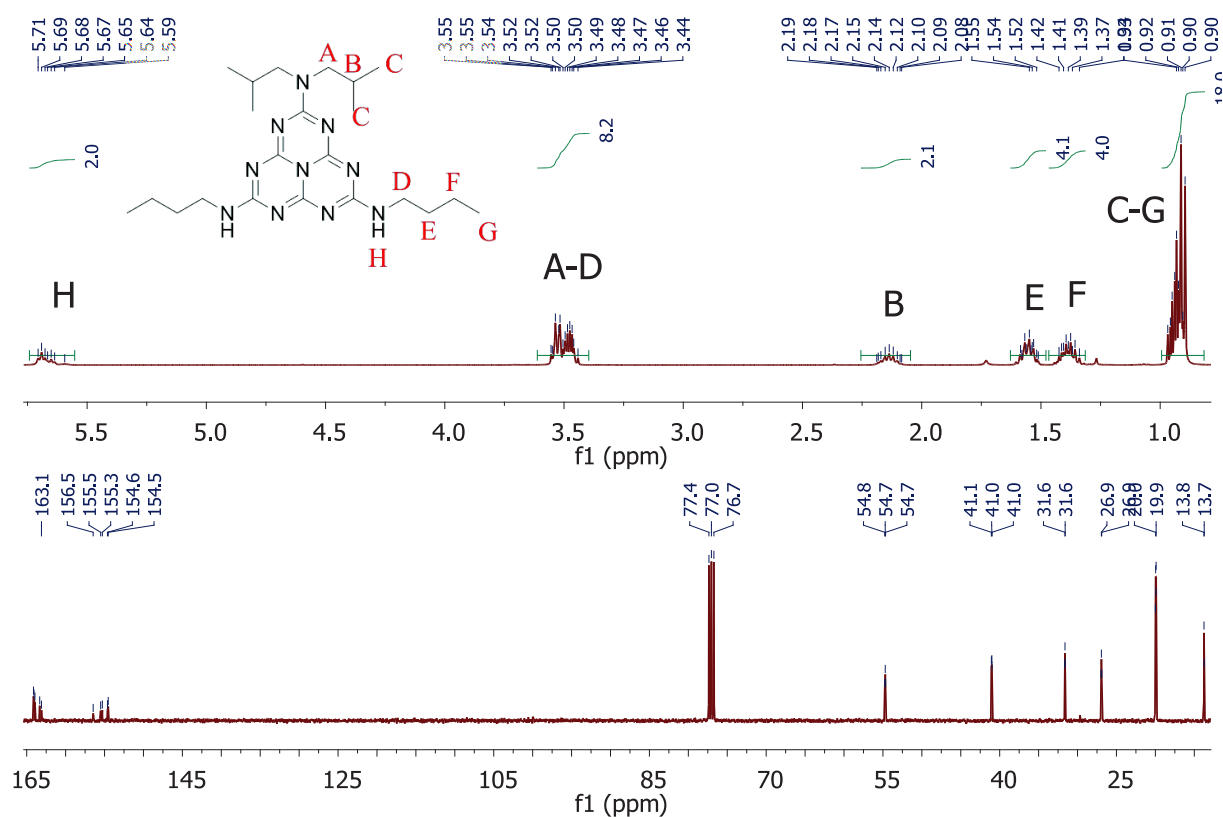
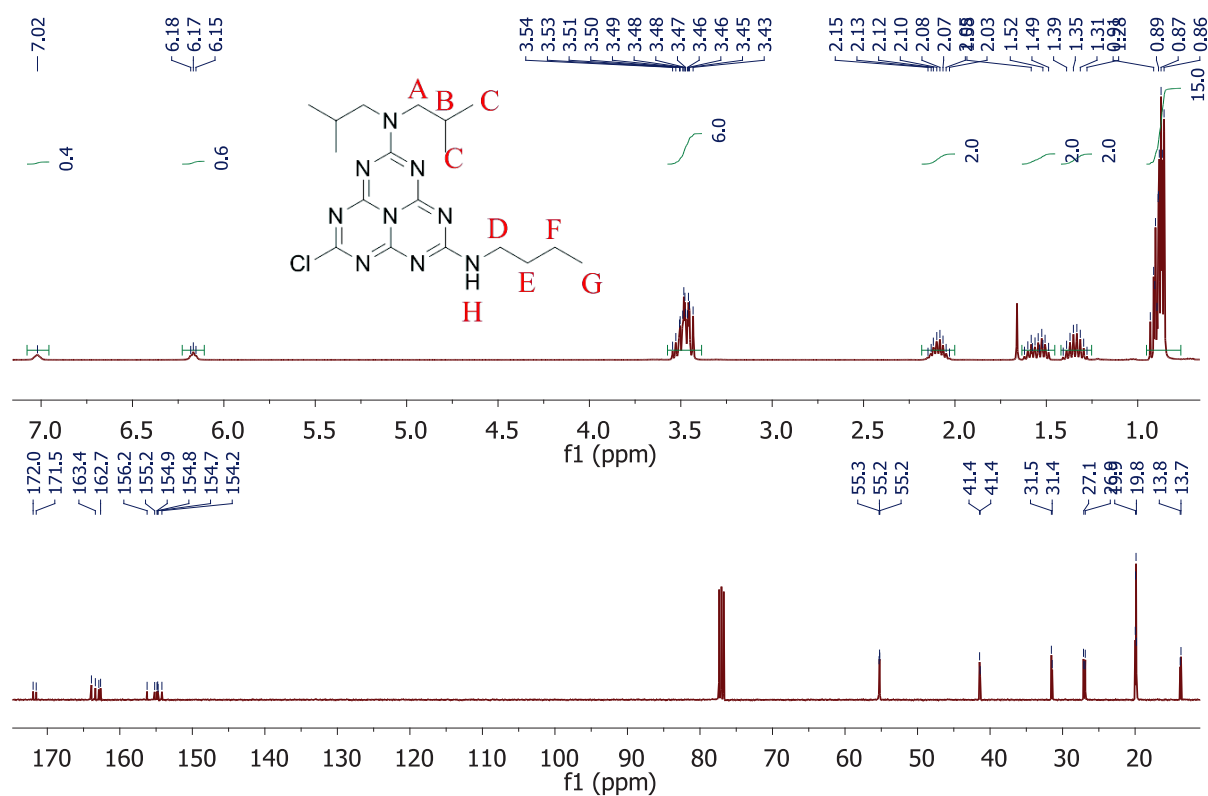
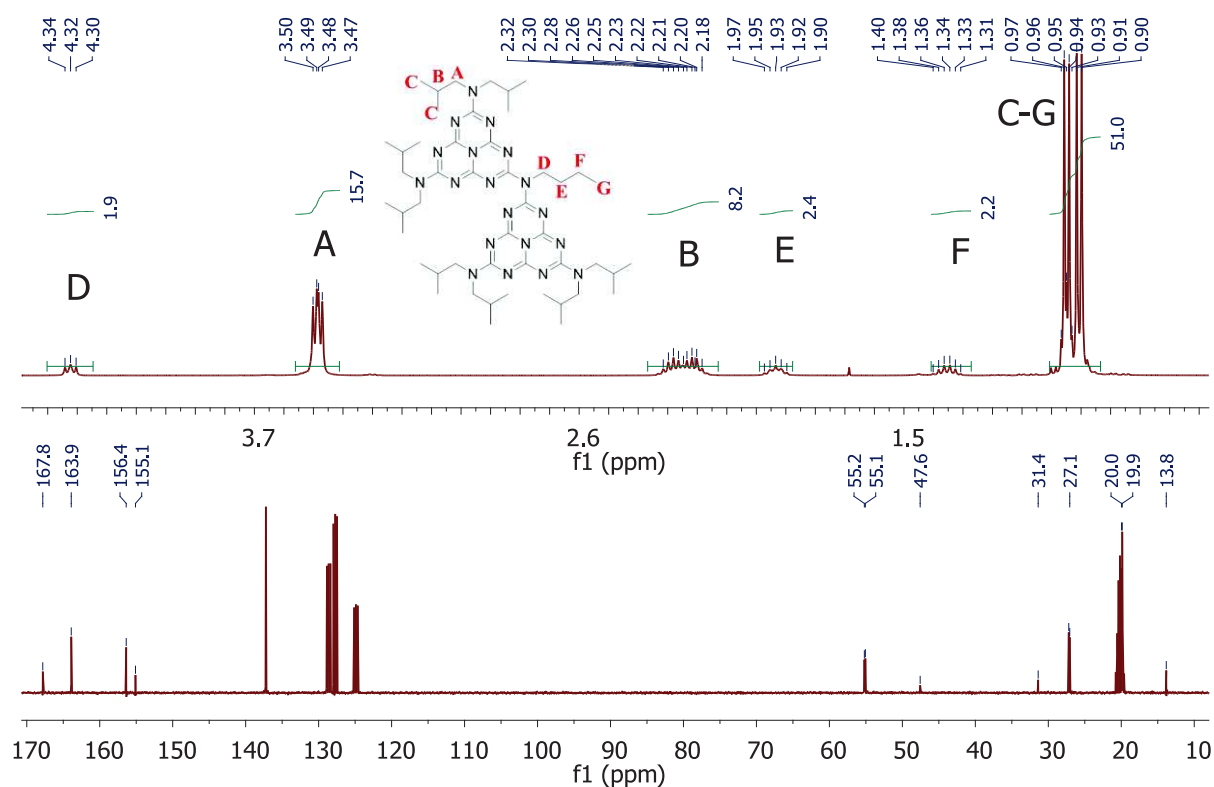
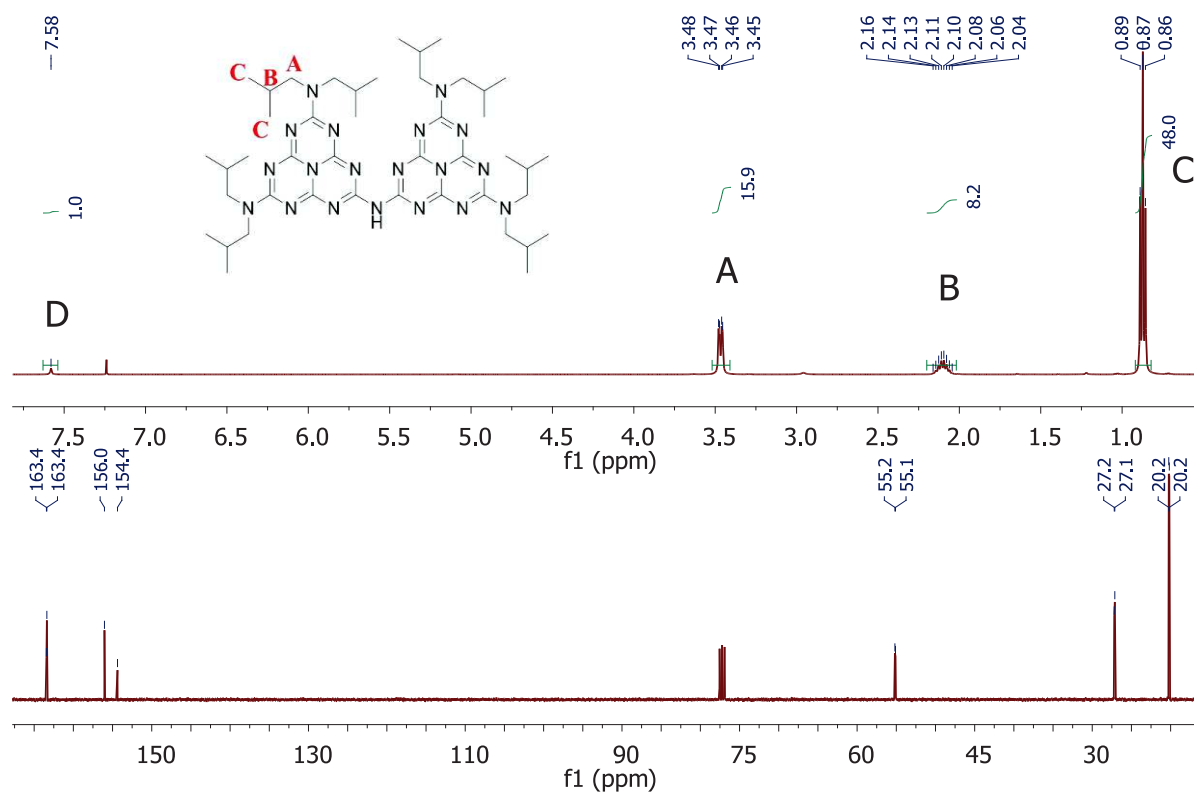
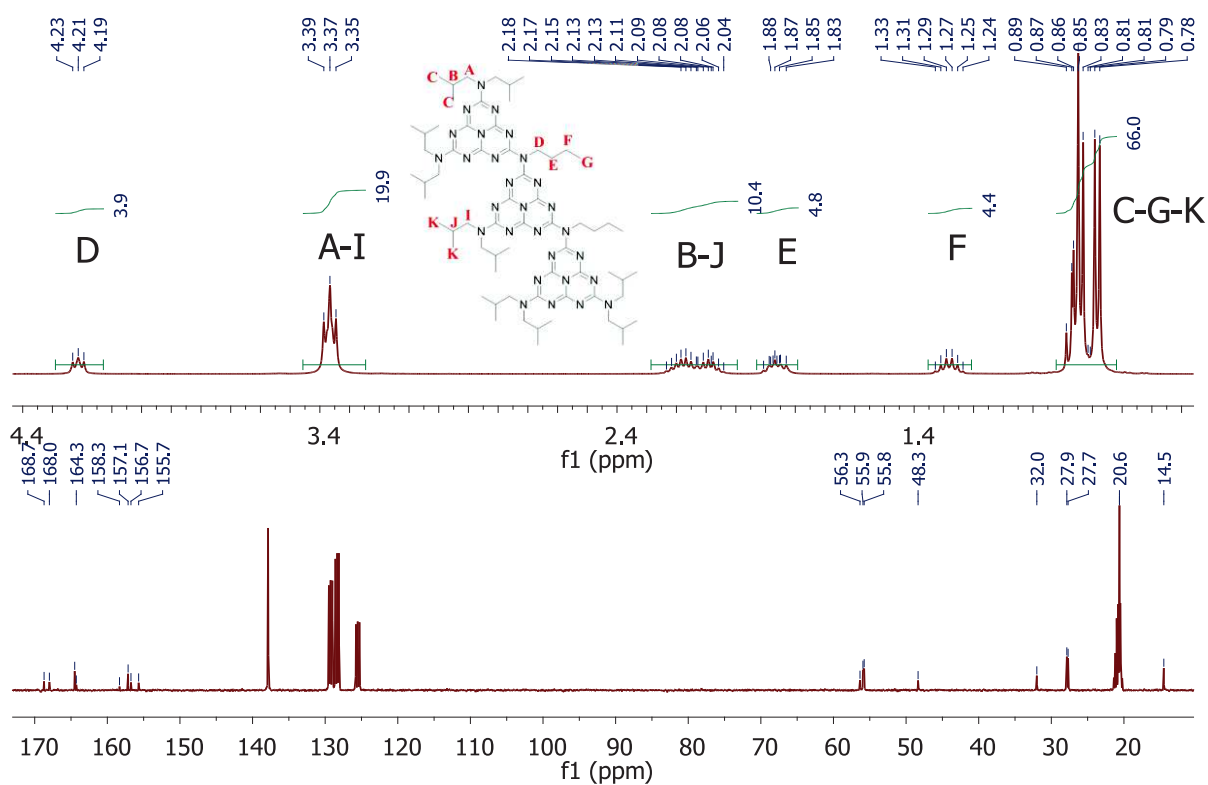


Figure 114 : RMN ^1H avec attributions et intégrations, et RMN ^{13}C de la molécule 1a dans le toluène- d_6





Figure A-119 : RMN ¹H avec attributions et intégrations, et RMN ¹³C de la molécule 1f dans CDCl₃Figure A-120 : RMN ¹H avec attributions et intégrations, et RMN ¹³C de la molécule 2a dans le toluène-d₆

Figure A-121 : RMN ^1H avec attributions et intégrations, et RMN ^{13}C de la molécule 2b dans CDCl_3 Figure A-122 : RMN ^1H avec attributions et intégrations, et RMN ^{13}C de la molécule 3 dans le toluène- d_6

3 Spectres infrarouge

Dans cette annexe, on donne l'ensemble des spectres infrarouge mesurés. Les spectres infrarouge ont été enregistrés sur un spectromètre à transformée de Fourier (FTIR) Thermo Scientific Nicolet iS50, et sont donnée en nombres d'onde (cm^{-1}). Les échantillons sont préparés dans des pastilles sèches de KBr.

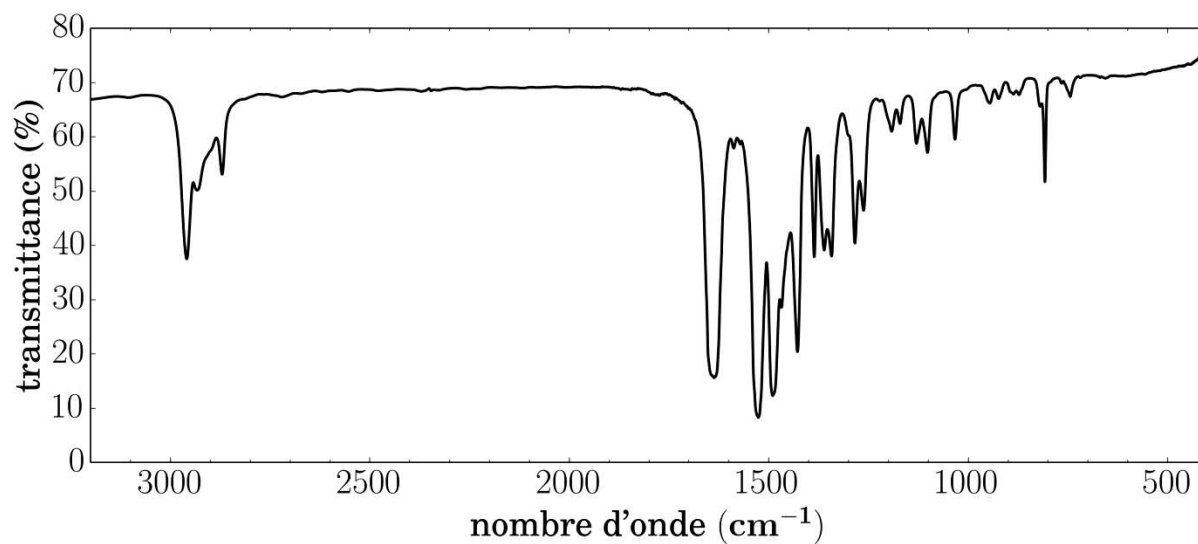


Figure A-123 : spectre IR de 1a dans KBr

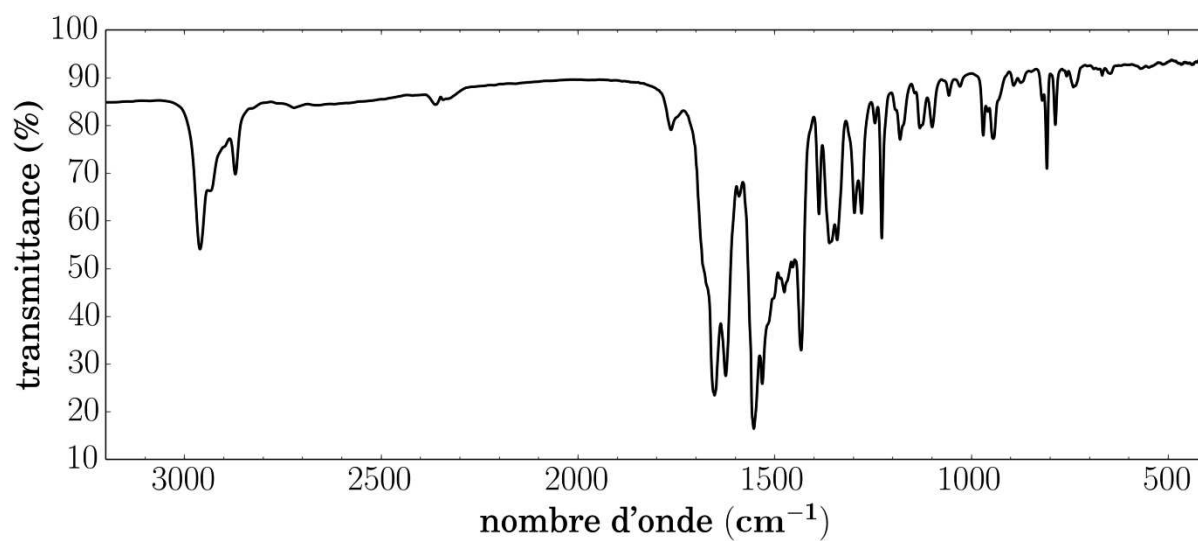


Figure A-124 : spectre IR de 1b dans KBr

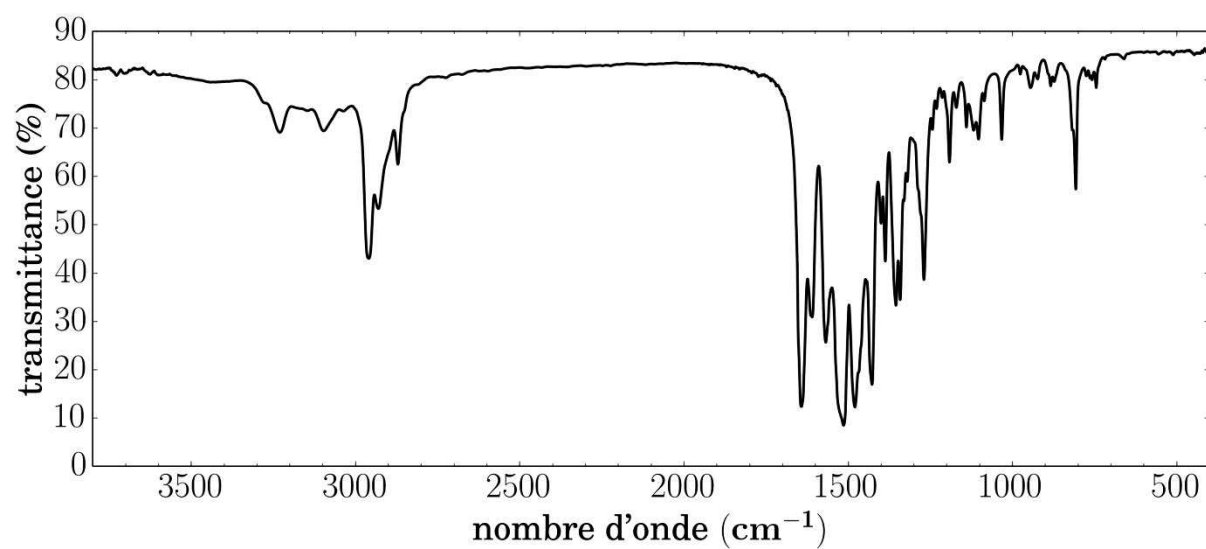


Figure A-125 : spectre IR de 1c dans KBr

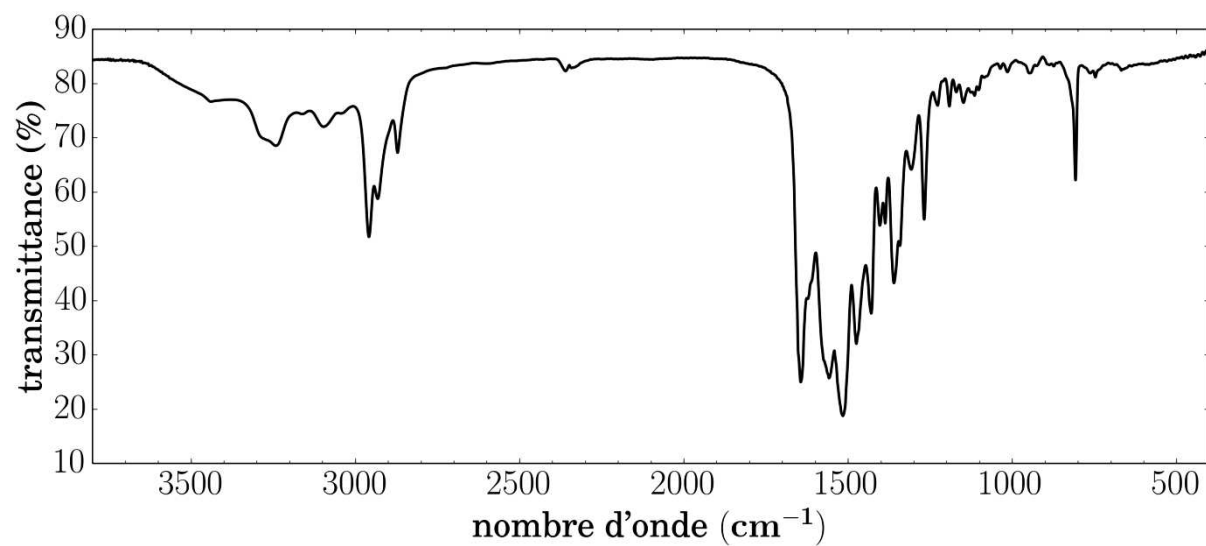


Figure A-126 : spectre IR de 1d dans KBr

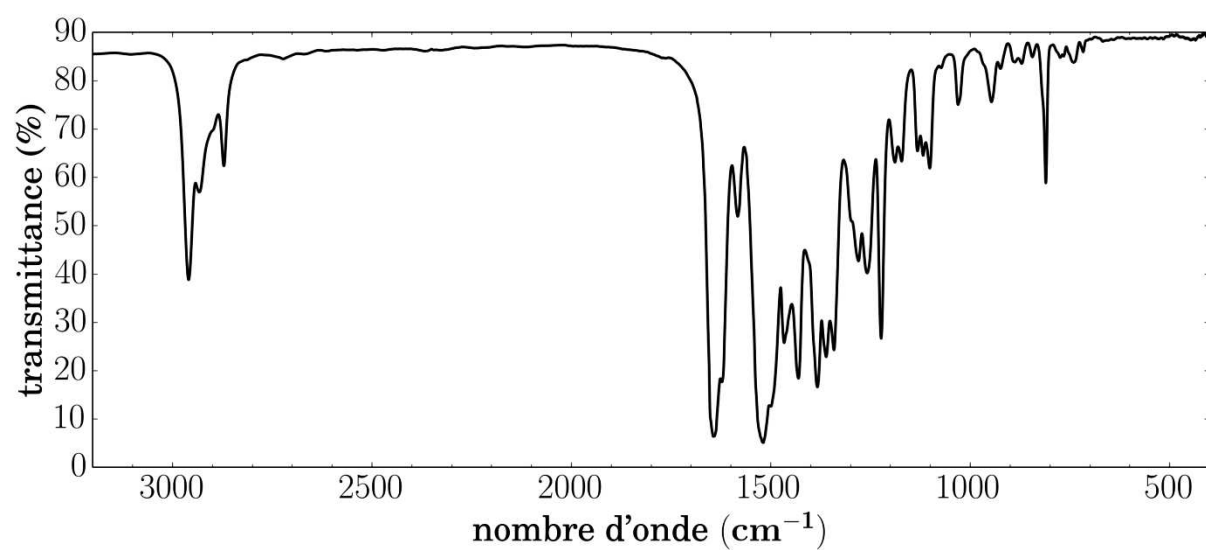


Figure A-127 : spectre IR de 2a dans KBr

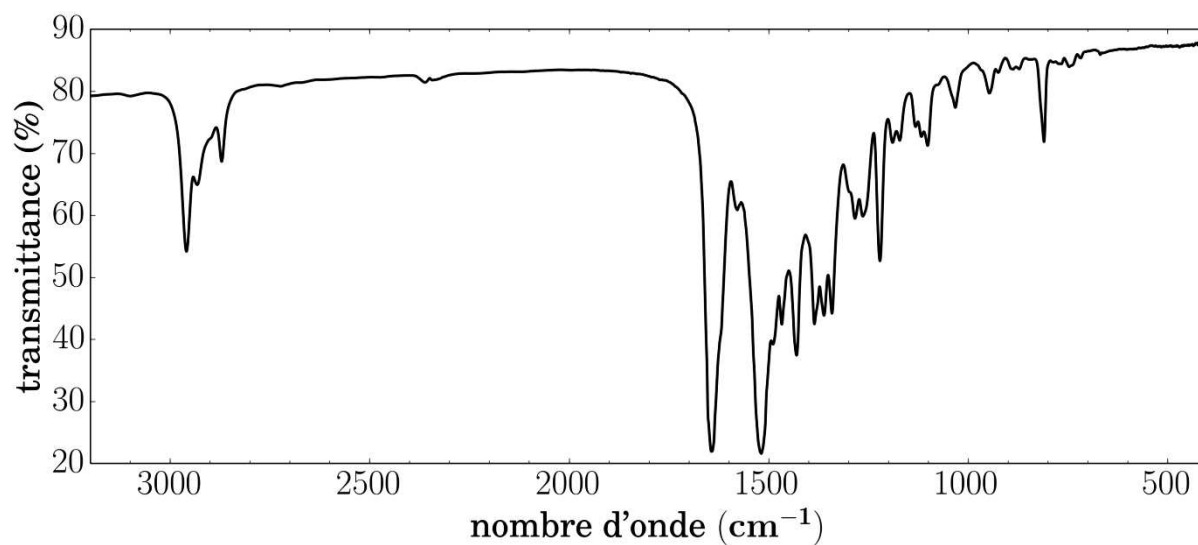


Figure A-128 : spectre IR de 3 dans KBr

4 Spectres d'absorption UV-visible

L'ensemble des spectres UV-visible mesurés pour les monomères et oligomères sont donnés dans Annexe. Les mesures de spectroscopie UV-visible sont réalisées dans l'acétonitrile, dans une cuve en quartz Hellma 110-QS (trajet optique 10 mm), sur un spectromètre Perkin Elmer Lambda 950.

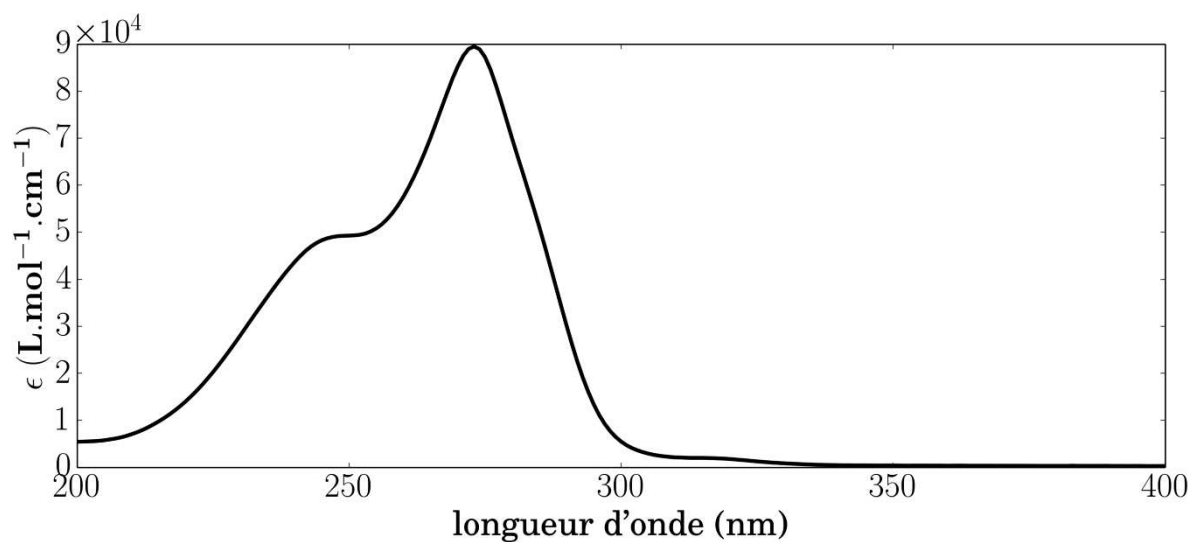


Figure A-129 : spectre d'absorption UV-visible de 1a dans l'acétonitrile

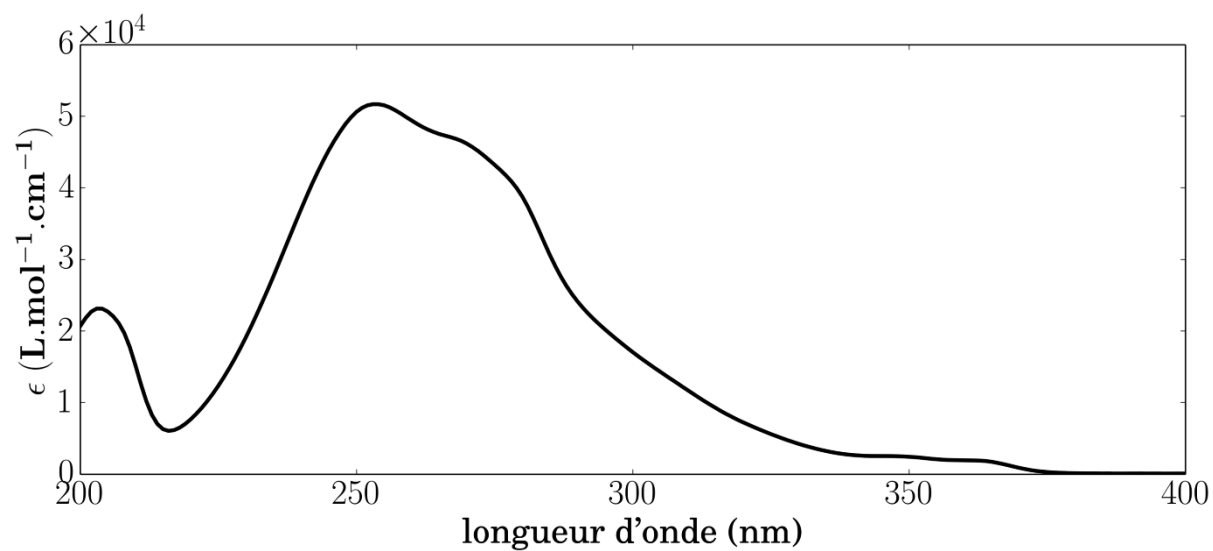


Figure A-130 : spectre d'absorption UV-visible de 1b dans l'acétonitrile

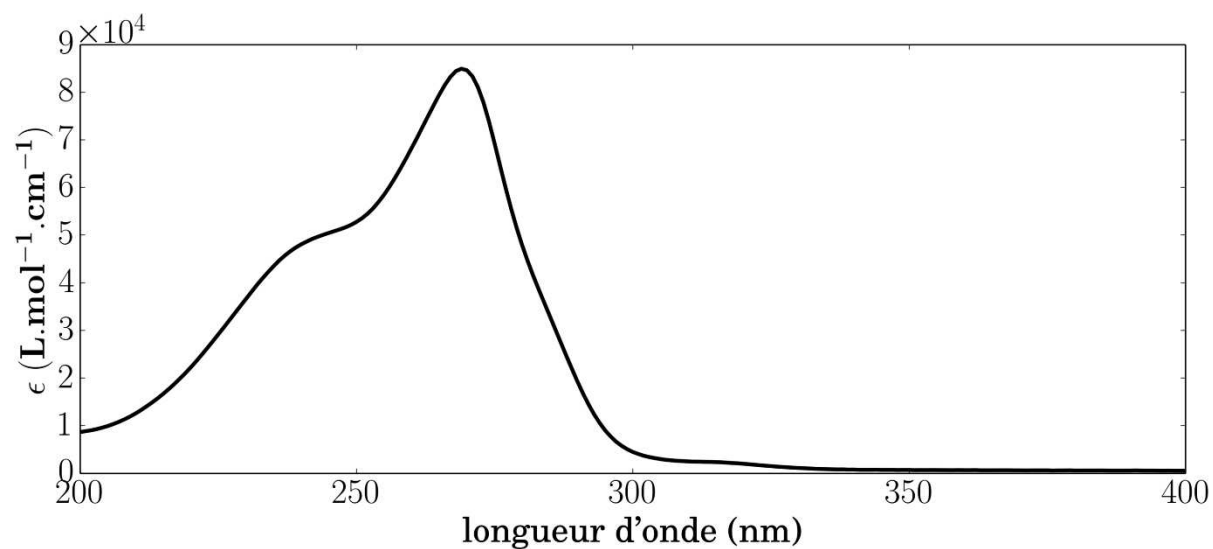


Figure A-131 : spectre d'absorption UV-visible de 1c dans l'acétonitrile

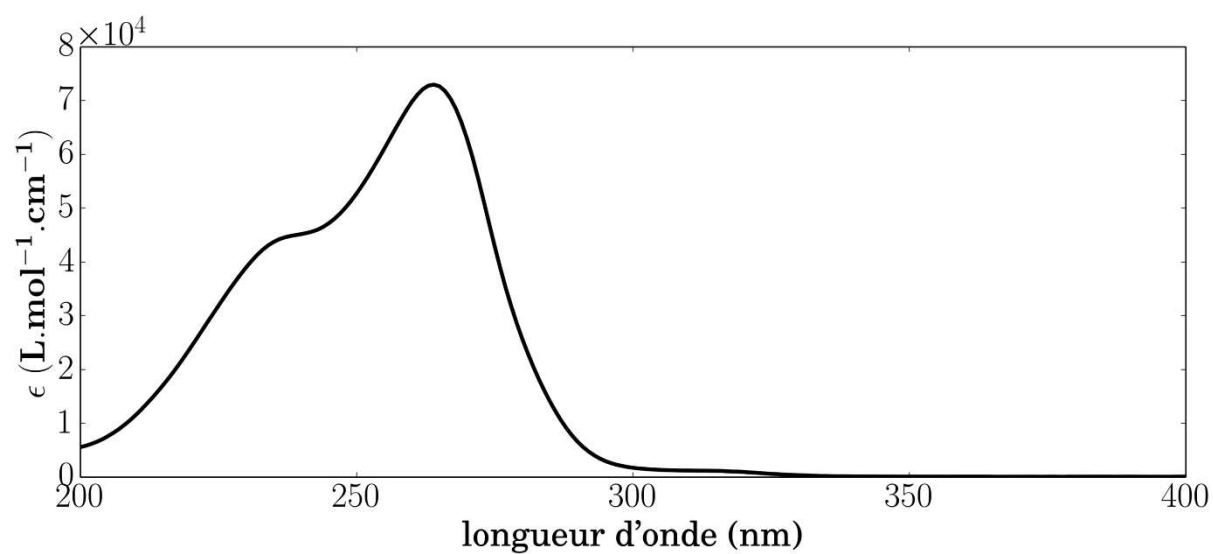


Figure A-132 : spectre d'absorption UV-visible de 1d dans l'acétonitrile

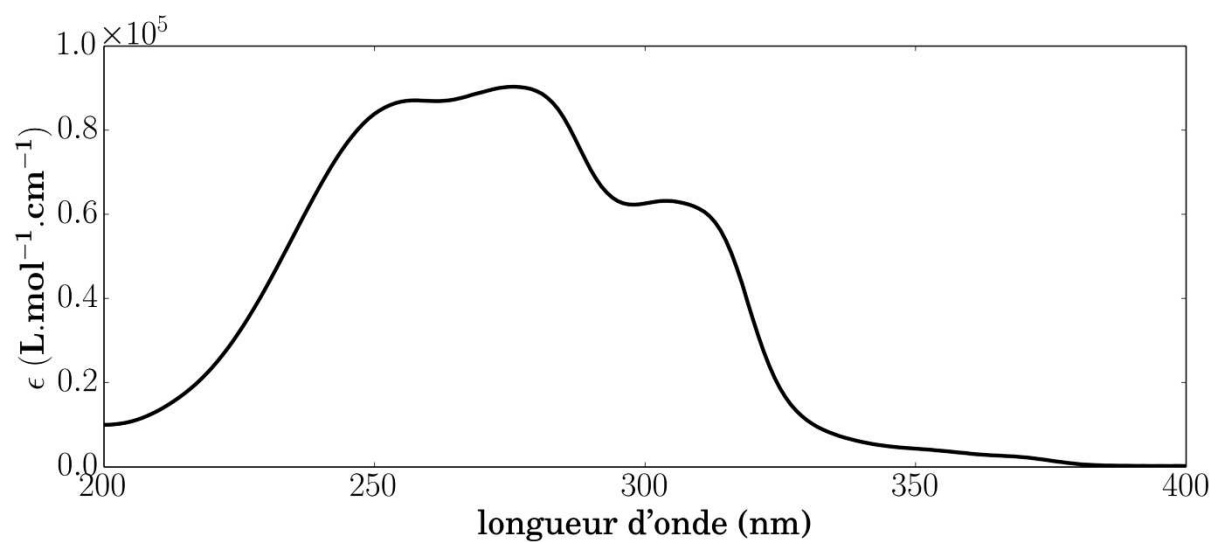


Figure A-133 : spectre d'absorption UV-visible de 2a dans l'acétonitrile

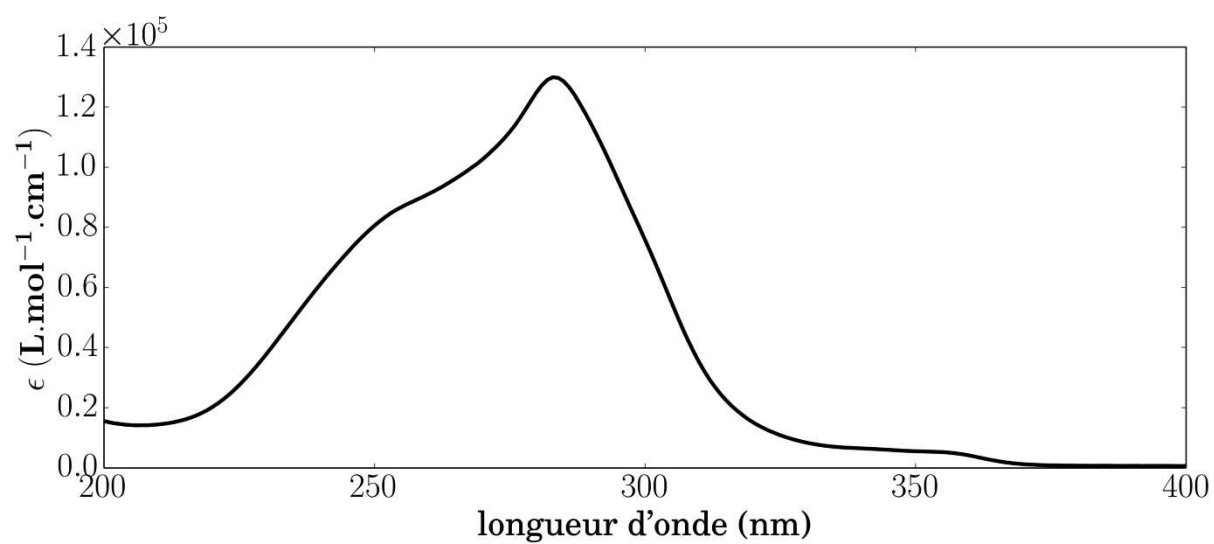


Figure A-134 : spectre d'absorption UV-visible de 2b dans l'acétonitrile

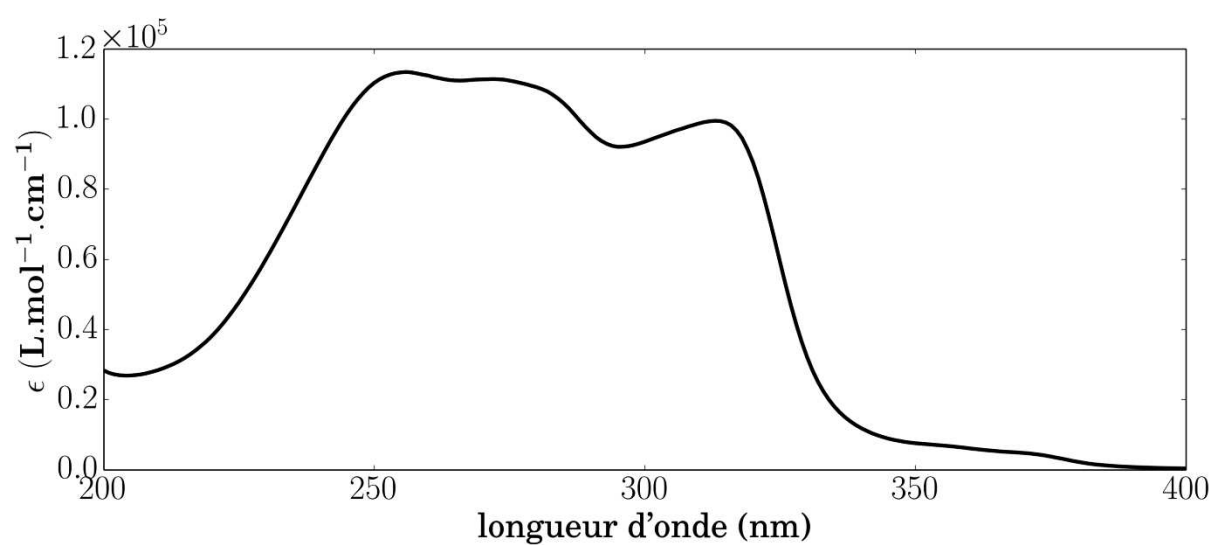


Figure A-135 : spectre d'absorption UV-visible de 3 dans l'acétonitrile

5 Tracé des orbitales

Dans cette partie, les orbitales calculées pour les états neutres, réduits et oxydés de **1a**, **2a** et **3** sont représentées. Celles-ci ont été calculées avec le potentiel d'échange-corrélation B3LYP, utilisé pour les calculs des potentiels redox. Toutes les représentations des orbitales ont été générées à partir des fichiers ADF TAPE21, contenant une description détaillée des orbitales moléculaires, par un code maison Python (+ Mayavi) écrit par N. Onofrio.

Le Tableau A-47 donne la correspondance entre les orbitales B3LYP, et les orbitales moléculaires du potentiel SAOP, utilisé pour les calculs TD-DFT. Ceci permet de visualiser les orbitales impliquées dans les différentes transitions électroniques.

monomère 1a		dimère 2a		trimère 3	
B3LYP	SAOP	B3LYP	SAOP	B3LYP	SAOP
153: LUMO	153: LUMO	252: LUMO	252: LUMO	351: LUMO	351: LUMO
152: HOMO	150	251:HOMO	251:HOMO	350: HOMO	350: HOMO
150/151	151/152: HOMO(deg.)	250	248	349	348
149	149	249	250	348	349
148	148	248	249	347	347

Tableau A-47 : Correspondance entre les n° des OM de B3LYP et pour les états neutres

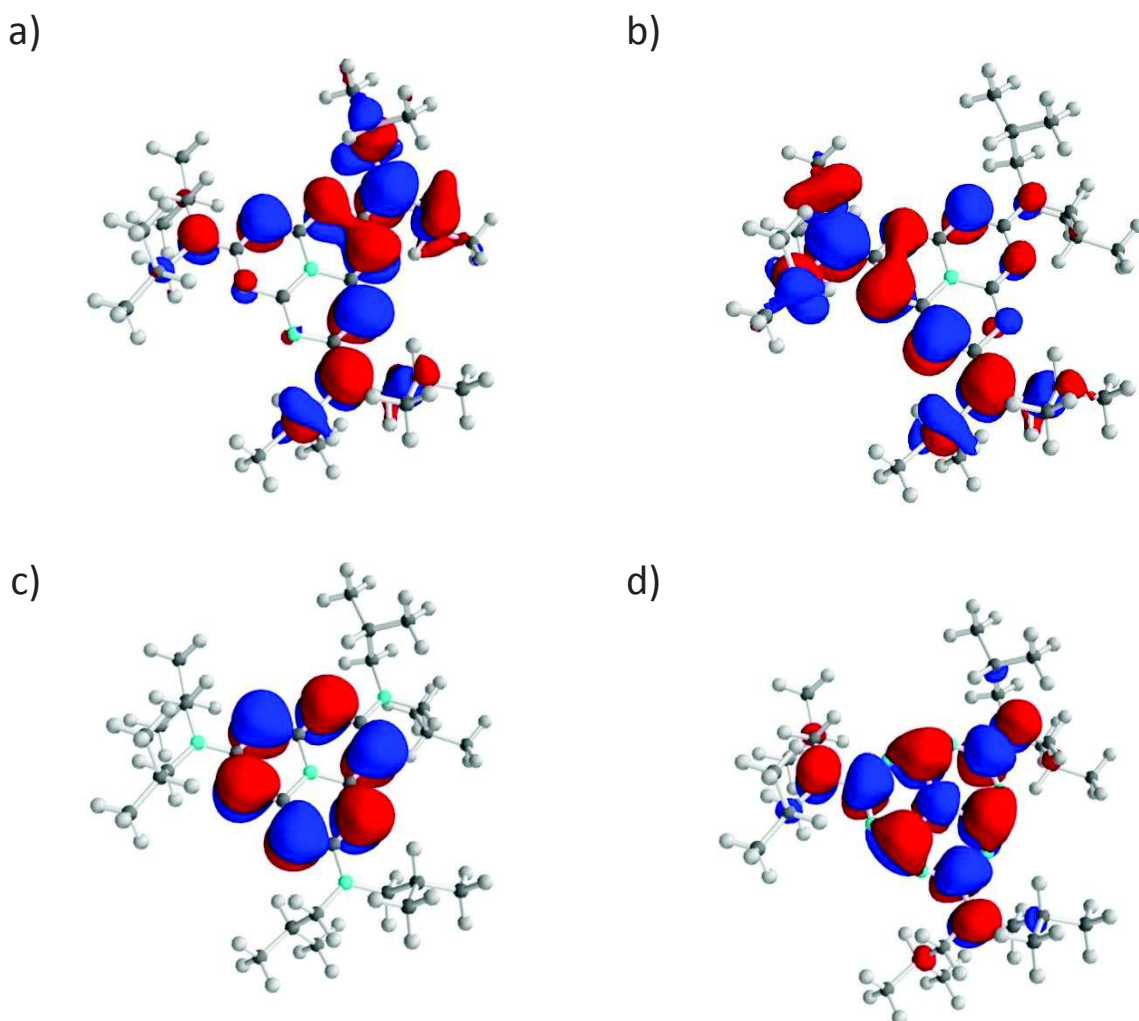


Figure A-136 : Orbitales calculées pour 1a: a) 150 (HOMO -2), b) 151 (HOMO -1), c) 152 (HOMO) et d) 153 (LUMO)
Les orbitales 150 et 151 sont quasi-dégénérées (différence 0,004eV)

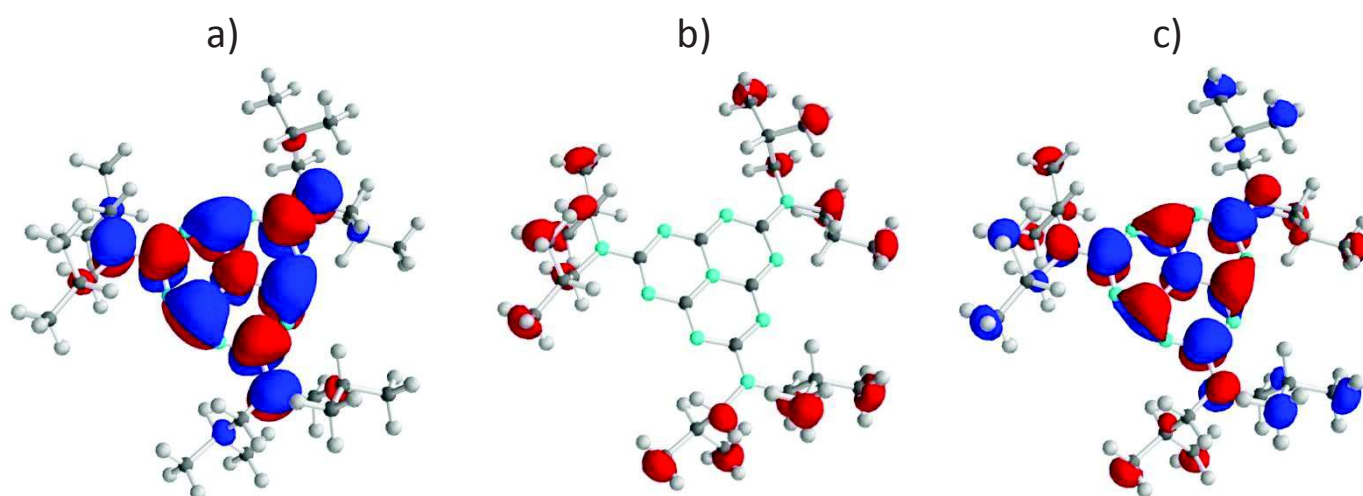


Figure A-137 : Orbitales calculées pour la forme réduite de 1a: a) 153 α (SOMO), b) 153 β (LUMO) et c) 158 α (LUMO +5)

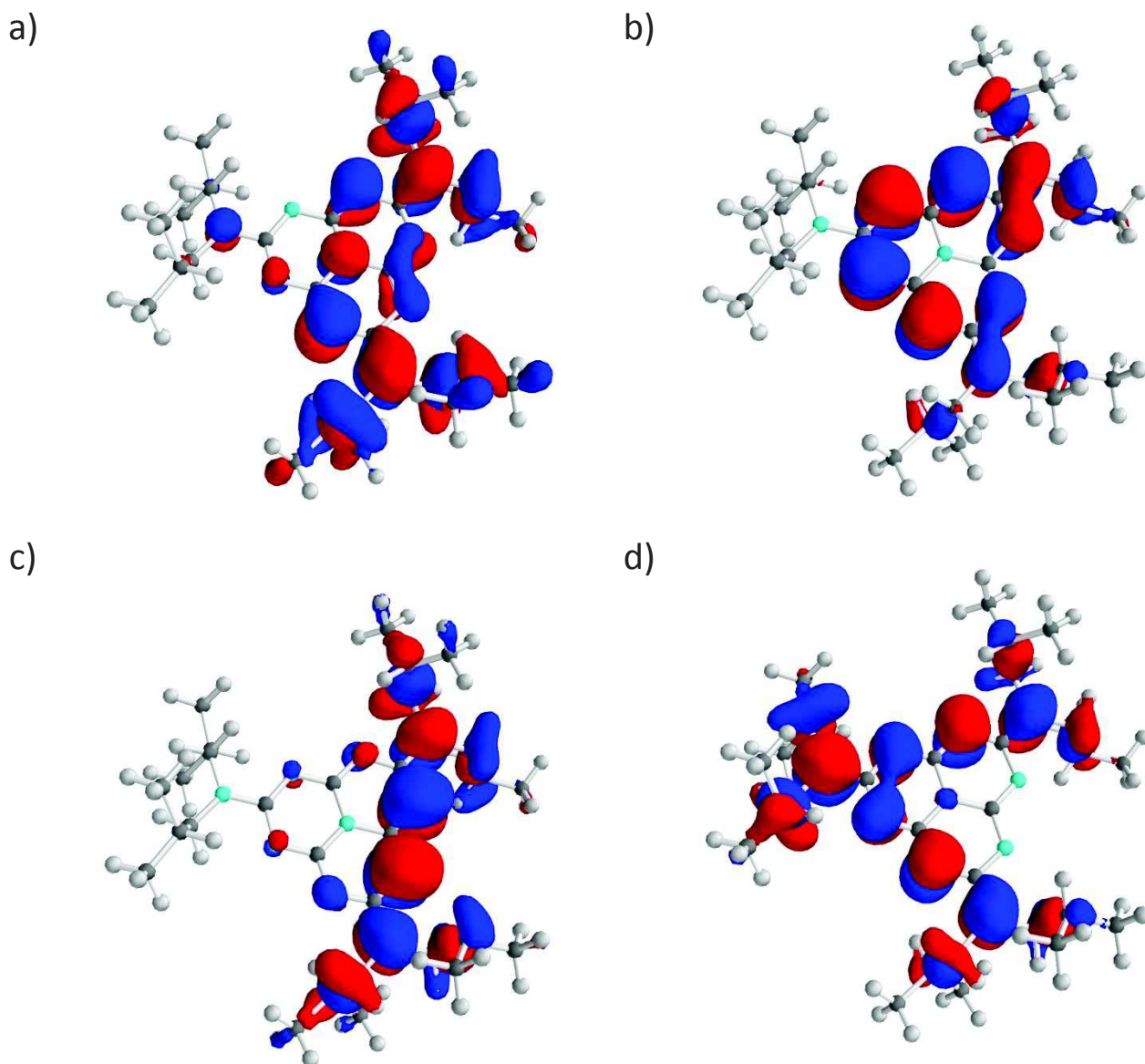


Figure A-138 : Orbitales calculées pour la forme oxydée de 1a: a) 150 α (HOMO -2), b) 151 α (HOMO -1), c) 152 α (SOMO) et d) 152 β (LUMO)
 Les orbitales 150 α et 151 α sont quasi-dégénérées (différence de 0,044eV)

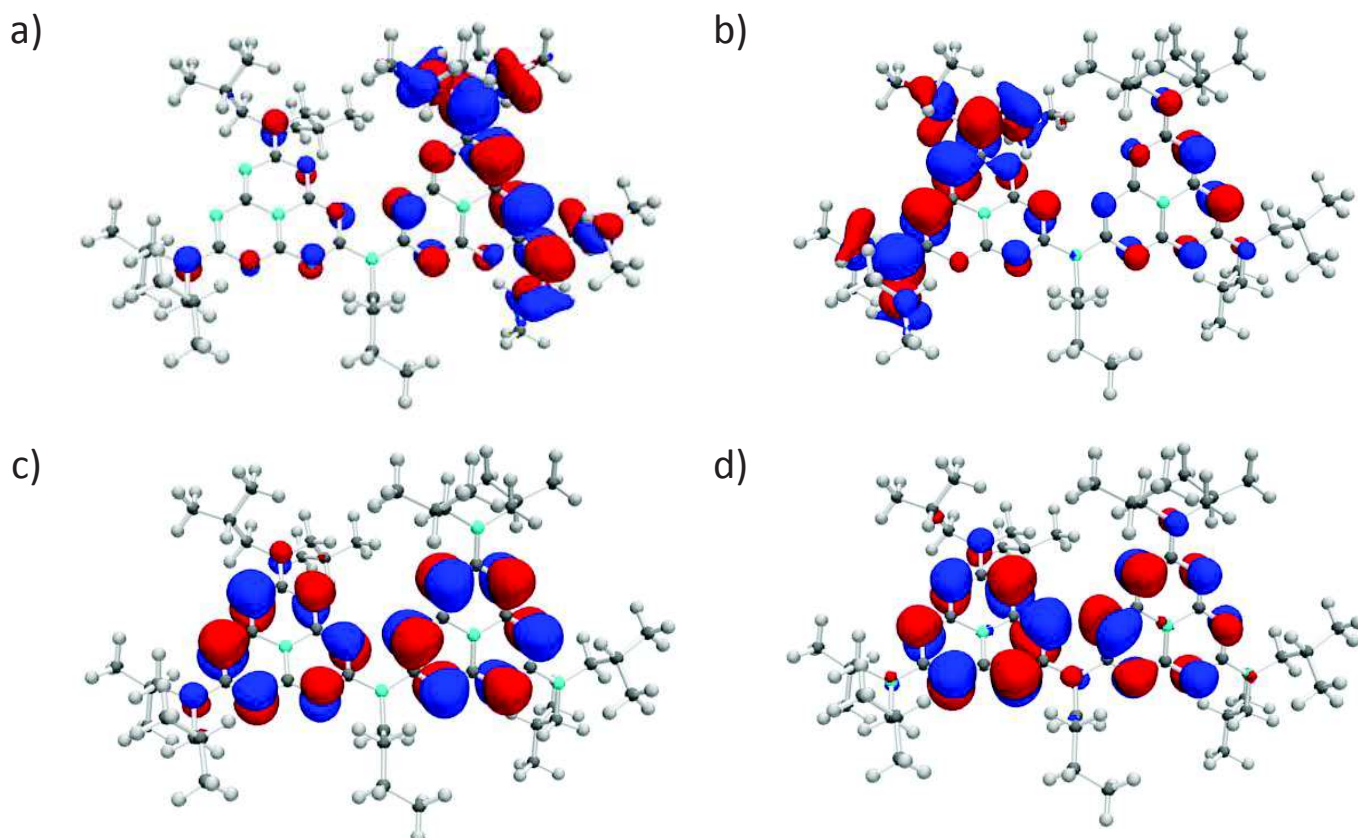


Figure A-139: Orbitales calculées pour 2a : a) 248 (HOMO -3), b) 249 (HOMO -2), c) 250 (HOMO -1) et d) 251 (HOMO)
Les orbitales 248 et 249 sont quasi-dégénérées (différence de 0,041eV)

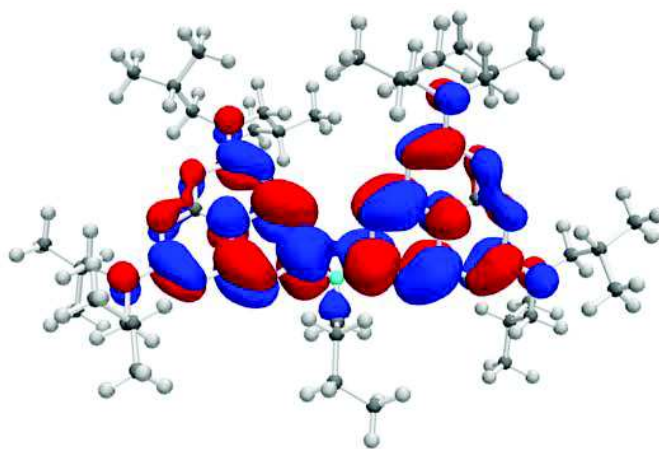


Figure A-140 : Orbitale calculée 252 (LUMO) pour 2a

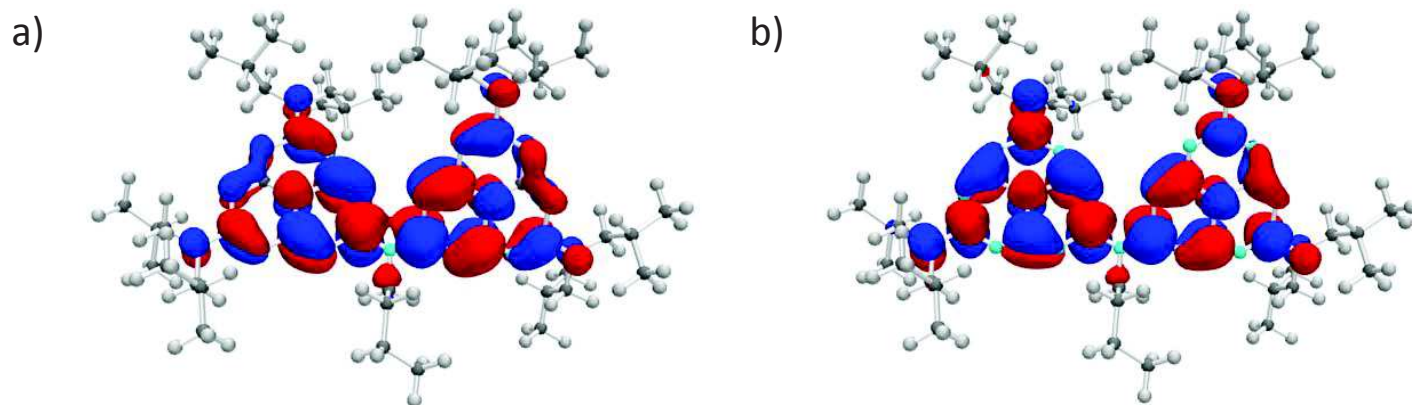


Figure A-141 : Orbitales calculées pour la forme réduite de 2a: a) 252 α (SOMO) et b) 252 β (LUMO)

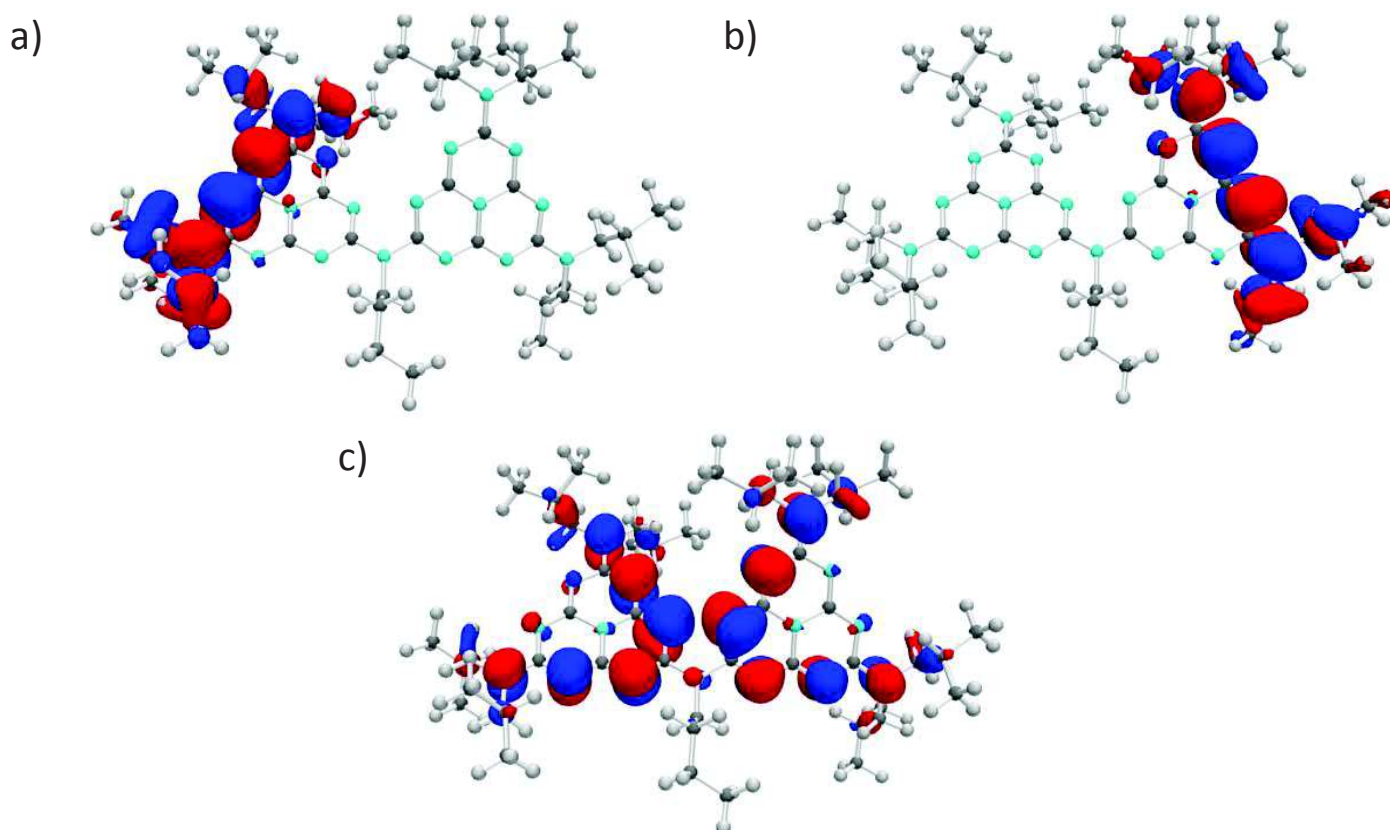


Figure A-142: Orbitales calculées pour la forme oxydée de 2a: a) 250 α (HOMO -1), b) 251 α (SOMO) et c) 251 β (LUMO)
Les orbitales 250 α et 250 β sont quasi-dégénérées (différence de 0,024eV)

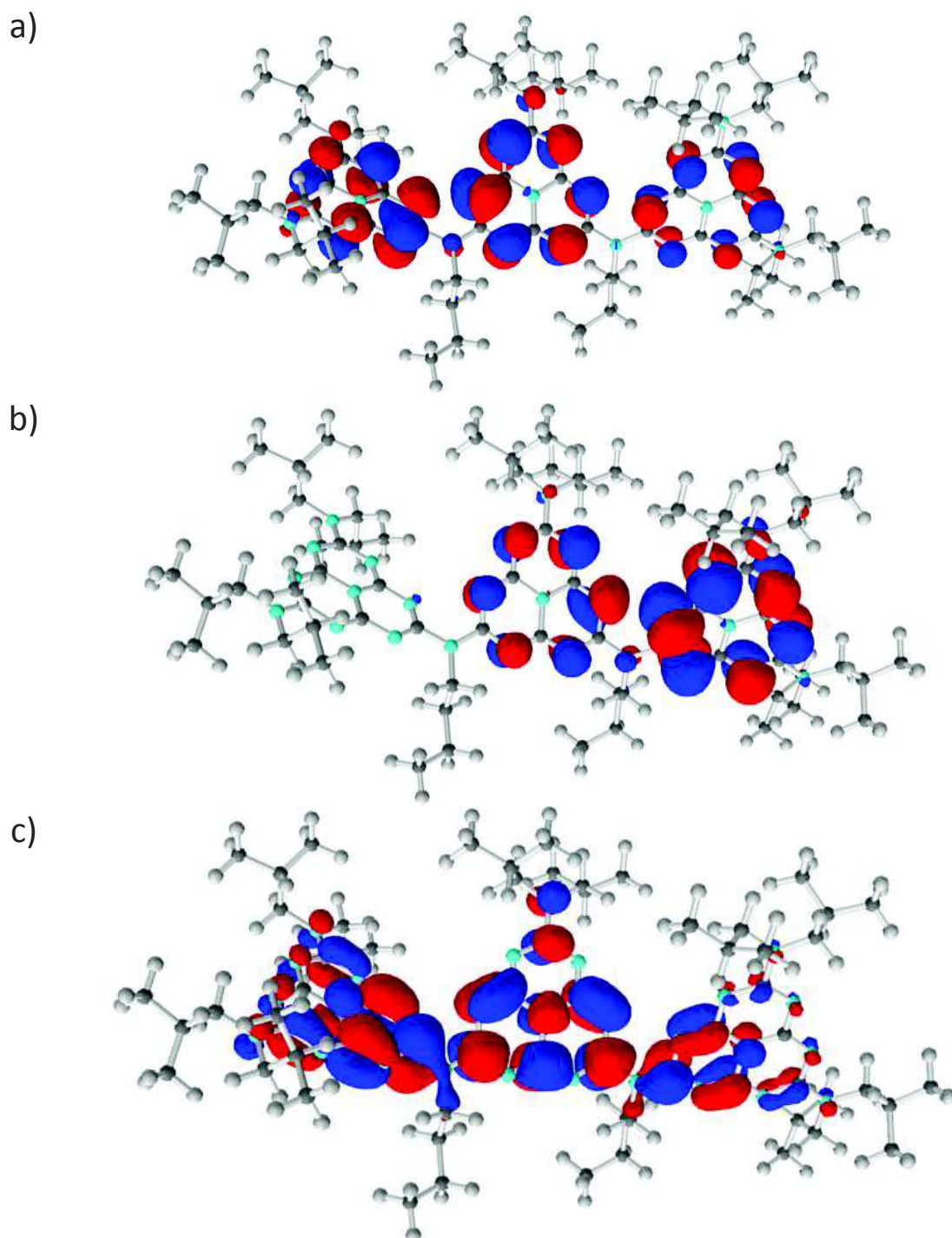


Figure A-143 : Orbitales calculées pour 3: a) 349 (HOMO -1), b) 350 (HOMO) et c) 351 (LUMO)
Les orbitales 349 et 350 sont quasi-dégénérées (différence de 0,099eV)

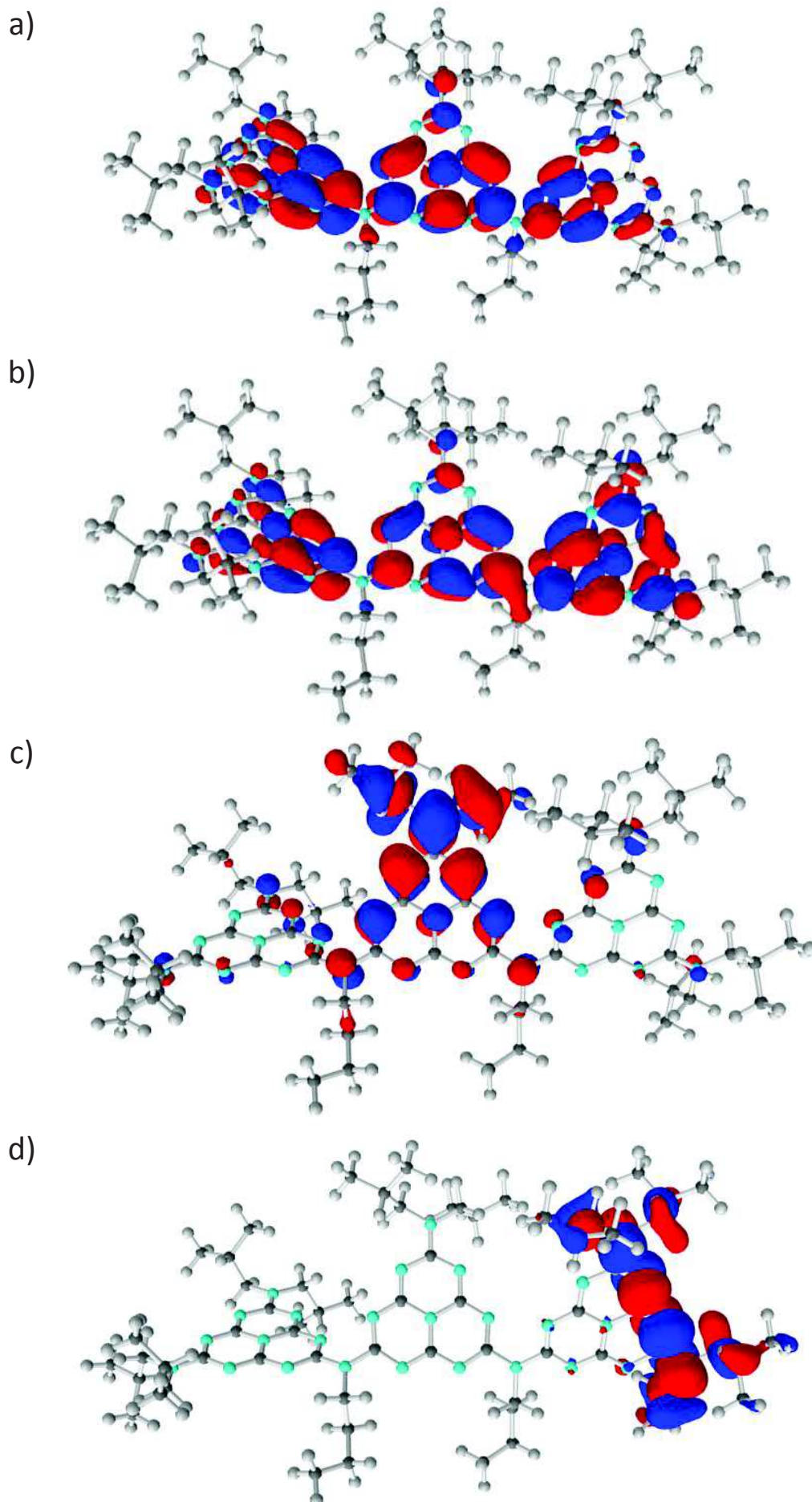


Figure A-144 : Orbitales calculées pour la forme réduite de 3: a) 351 α (SOMO), b) 351 β (LUMO), c) 348 α (HOMO -2) et d) 349 α (HOMO -1)
 Les orbitales 349 α et 350 α sont quasi-dégénérées (différence de 0,028eV)

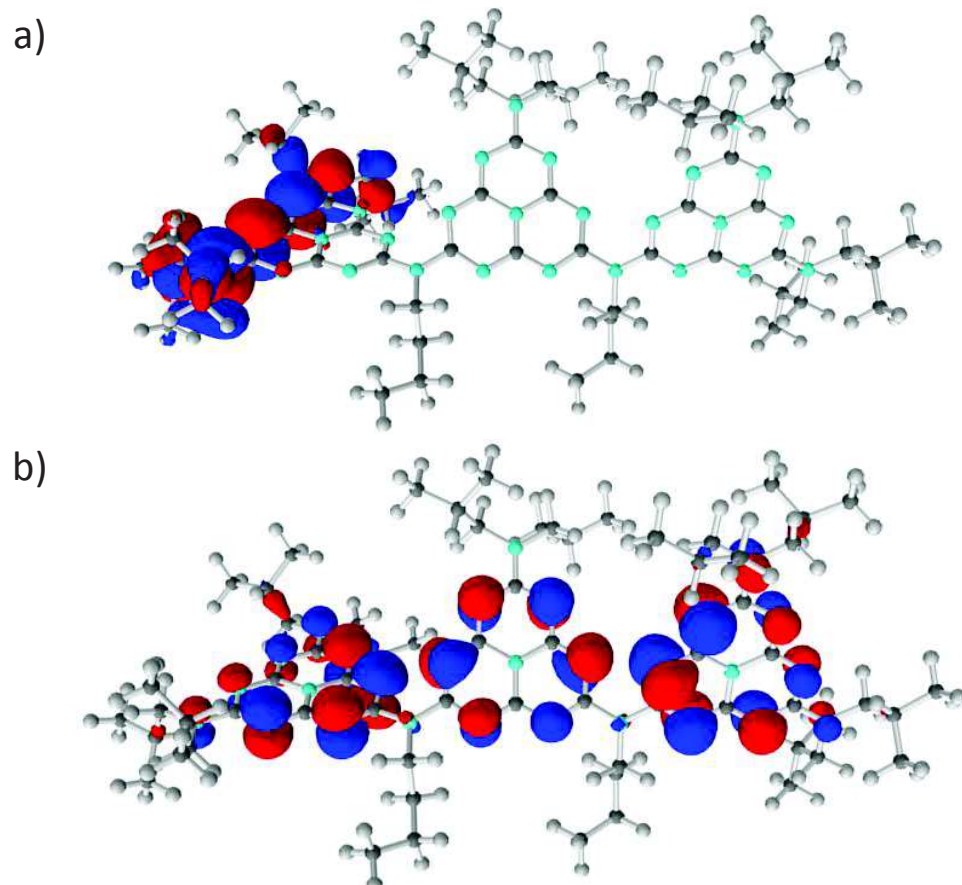


Figure A-145: Orbitales calculées pour la forme réduite de 3 : a) 350 α (SOMO) et b) 350 β (LUMO)